

07;12

## Исследование процессов растворимости и диффузии полимера методом лазерной интерферометрии

© А.Ю. Абрамов,<sup>1</sup> В.П. Рябухо,<sup>1,2</sup> А.Б. Шиповская<sup>1</sup><sup>1</sup> Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия<sup>2</sup> Институт проблем точной механики и управления РАН, 410028 Саратов, Россия

e-mail: AbramovAY85@mail.ru; RVP@sgu.ru

(Поступило в Редакцию 13 февраля 2007 г.)

С помощью лазерного интерферометра Майкельсона исследованы процессы растворения и диффузии полимера в системе диацетат целлюлозы–нитрометан. Получены цифровые интерферограммы различных этапов процесса диффузионного смешения. Рассмотрены кинетические закономерности изменения диффузионных параметров: распределение показателя преломления и концентрации среды. Определены коэффициенты диффузии полимера в процессе массопереноса, построены их температурные зависимости.

PACS: 42.87.Bg

### Введение

Для исследования диффузионных процессов в полимерных средах эффективно используются оптические интерференционные методы анализа [1–5], поскольку они обладают высокой точностью при определении градиентов показателя преломления среды. Полимерные прозрачные объекты относятся к классу фазовых оптических объектов, поскольку они изменяют (пространственно модулируют) преимущественно фазовый рельеф оптической волны, прошедшей через этот объект. Для исследования параметров фазовых объектов методом оптической интерферометрии используют как классические [6–10], так и голографические [5,11–14] интерференционные системы. Классические системы в основном базируются на интерферометрах Маха–Цендера [6–8] и Фабри–Перо [9]. Эти системы используют, как правило, для определения градиентов показателя преломления в плоских (двумерных) объектах и объектах с осевой симметрией пространственного распределения показателя преломления.

Для несимметричных распределений показателя преломления в объемных фазовых объектах используют метод голографической интерферометрии с применением диффузного рассеивателя и соответственно обеспечением многонаправленного зондирования объемного объекта. Кроме этого, голографический метод как дифференциальный метод контроля позволяет исследовать быстропротекающие процессы и среды со сложным распределением показателя преломления в резервуарах с окнами неоптического качества [11–14]. Трехмерное распределение показателя преломления можно определить и с помощью методом оптической интерференционной томографии, в которой также используется многонаправленное зондирование исследуемого объекта [15].

В настоящей работе приведены результаты исследований двумерного фазового объекта с помощью лазер-

ного интерферометра Майкельсона, обеспечивающего возможность двукратного прохождения зондирующей волны через исследуемый объект и, как следствие, двукратное повышение чувствительности измерений по сравнению с интерферометром Маха–Цендера. Использование увеличительной оптики в выходной ветви интерферометра Майкельсона позволило исследовать фазовые объекты малых размеров, что фактически приблизило примененный в работе метод к микроинтерференционному методу исследования полимерных сред с использованием штатного микроскопа [1–4].

В работе исследовался полимер — диацетат целлюлозы (морфологическая форма — волокно), полученный сухим способом формования на ОАО „Химволокно“ (г. Энгельс). Характеристики волокна: линейная плотность 6.7 Tex (Tex — масса в граммах 1 km волокна), количество элементарных мононитей ~ 23, линейная плотность элементарной мононити 0.42 Tex, эффективный диаметр мононитей ~ 0.02 mm. В качестве растворителя использовали нитрометан классификации ЧДА.

Выбор системы диацетат целлюлозы–нитрометан для исследования процессов растворения и диффузии полимера методом лазерной двулучевой интерферометрии обусловлен тем, что она детально изучена с многих точек зрения [16–19]. Потому можно сравнивать результаты настоящего исследования с полученными ранее другими методами. Кроме того, интерес к этой системе обусловлен тем, что она проявляет некоторые специфические явления и закономерности, в частности, инициирование ориентационных процессов [16], изменение величин и знака удельного оптического вращения [17], формирование лиотропной жидкокристаллической (ЖК) — фазы [18], самопроизвольное деформирование (удлинение–сокращение) ацетатных волокон и пленок в паровой среде нитрометана [19,20] и др.

## Экспериментальный метод и система

При определении параметров фазового объекта методами классической интерферометрии его помещают в пучок света в одно из плеч интерферометра [6–8]. Прошедшая через объект световая волна приобретает дополнительную пространственную фазовую модуляцию  $\Delta\Psi(x, y)$ , определяемую пространственными вариациями оптической толщины объекта. В выходной ветви интерферометра объектная волна интерферирует с опорной волной и образуется картина интерференционных полос с пространственным распределением интенсивности  $I(x, y)$  [6,7]:

$$I(x, y) = I_S + I_R + 2\sqrt{I_S I_R} \cos[\Delta\Psi_0(x, y) + \Delta\Psi(x, y)], \quad (1)$$

где  $I_S$  и  $I_R$  — интенсивности объектной и опорной волн,  $\Delta\Psi(x, y)$  — начальная разность фаз объектной и опорной волн в плоскости наблюдения  $X, Y$ .

Форма и пространственное расположение полос определяются начальной разностью фаз  $\Delta\Psi_0(x, y)$  и фазовой модуляцией объектной волны  $\Delta\Psi(x, y)$ . Если начальная разность фаз постоянна по всему сечению выходного поля

$$\Delta\Psi_0(x, y) = \Psi_0 = \text{const},$$

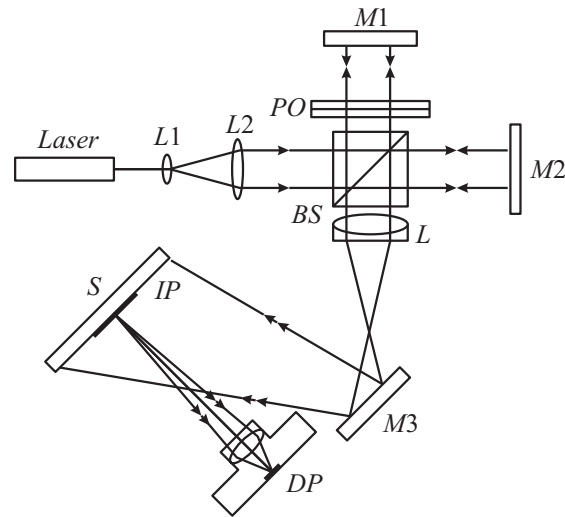
то на выходе интерферометра наблюдаются полосы бесконечной ширины [6], обусловленные только объектной фазовой модуляцией  $\Delta\Psi(x, y)$ .

Для установления режима полос конечной ширины (опорных полос) создают начальную разность фаз  $\Delta\Psi(x, y)$ , как правило, с линейной зависимостью от координаты

$$\Delta\Psi_0(x, y) = (2\pi/\lambda)\alpha x,$$

где  $\lambda$  — длина волны,  $\alpha$  — угол взаимного наклона волновых фронтов полей. В этом случае на выходе интерферометра в отсутствие объектной фазовой модуляции  $\Delta\Psi(x, y)$  наблюдаются прямолинейные интерференционные полосы с периодом  $\Lambda \approx \lambda/\alpha$ , перпендикулярные оси  $Y$ . Фазовая модуляция  $\Delta\Psi(x, y)$  приводит к сдвигу и искривлению этих опорных полос, по которым судят о величине  $\Delta\Psi(x, y)$  в плоскости изображения объекта.

Знание пространственного распределения  $\Delta\Psi(x, y)$  для ряда фазовых объектов позволяет определить пространственные распределения показатели преломления  $n(x, y, z)$  изучаемой среды. Наиболее просто такая обратная оптическая задача решается для тонких квазиплоских (двумерных) фазовых объектов, для которых необходимо вычислить распределение  $n(x, y)$ . Для объемных (трехмерных) объектов с помощью классического интерферометра удастся определить  $n(x, y, z)$  только для осесимметричного фазового объекта [13]. Более сложное распределение  $n(x, y, z)$  можно вычислить с помощью методов оптической интерференционной томографии, в которой используется многонаправленное просвечивание исследуемого объекта [15].



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки на основе интерферометра Майкельсона:  $L1$  и  $L2$  — коллиматор;  $BS$  — делитель пучка;  $PO$  — фазовый объект (кювета с волокном и растворителем);  $M1$  и  $M2$  — плоские зеркала интерферометра;  $L$  — объектив;  $M3$  — поворотное зеркало;  $IP$  — плоскость изображения кюветы и наблюдения интерференционной картины;  $S$  — экран;  $DP$  — цифровой фотоаппарат.

В настоящей работе исследовался тонкий плоский фазовый объект с постоянной геометрической толщиной  $d = \text{const}$ , но с изменяющимся в плоскости  $(x, y)$  и во времени  $t$  показателем преломления  $n(x, y, t)$ . Таким объектом служил тонкий плоскопараллельный капилляр (кювета) с исследуемой системой полимер + растворитель.

В экспериментах использовался интерферометр Майкельсона, оснащенный He–Ne-лазером ( $\lambda \approx 0.63 \mu\text{m}$ ). Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

В одно из плеч интерферометра устанавливалась кювета, в которую последовательно помещали полимер и растворитель. Объектив  $L$  использовался для получения на экране  $S$  увеличенного изображения объекта и интерференционной картины  $IP$ . Таким образом, объектив  $L$  и объектив цифрового фотоаппарата  $DP$  совместно выполняли роль микроскопа и фактически позволили приблизиться к методу микроинтерферометрии [3,4], в котором используется базовый микроскоп. Использование дополнительного экрана  $S$  вместо непосредственного формирования изображения на ПЗС-матрице фотоаппарата обусловлено удобством настройки фотоаппарата на плоскость изображения.

В ходе эксперимента в кювете протекали процессы диффузионного смешения компонентов и соответственно происходило изменение концентрации и показателя преломления среды, что, в свою очередь, вызывало изменение пространственно-временной фазовой модуляции объектной волны  $\Delta\Psi(x, y, t)$ . Как следствие этих процессов, менялось во времени пространственное распределе-

ние интенсивности света  $I(x, y, t)$  в интерференционной картине  $IP$  на выходе интерферометра.

Поскольку в интерферометре Майкельсона световая волна дважды проходит через фазовый объект, для фазовой модуляции можно записать

$$\Delta\Psi(x, y, t) = \frac{2\pi}{\lambda} 2[n_0 + \Delta n(x, y, t)]d, \quad (2)$$

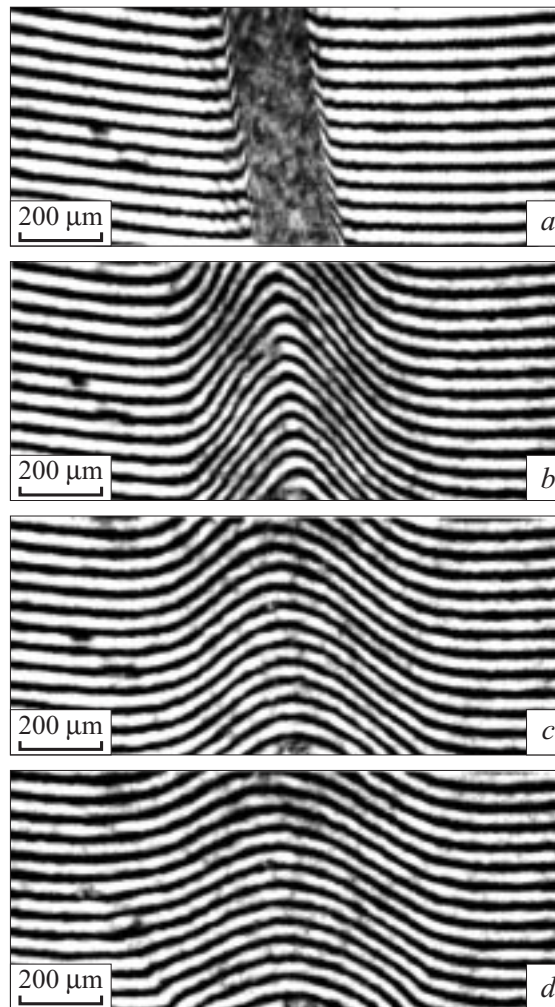
где  $n_0$  — показатель преломления растворителя;  $\Delta n(x, y, t)$  — изменение показателя преломления раствора в процессе диффузионного смещения;  $d$  — толщина плоского капилляра кюветы.

## Методика эксперимента

Методика эксперимента состояла в следующем. Ацетатное волокно помещалось вертикально в рабочий воздушный зазор кюветы. Последняя представляла собой две тонкие плоскопараллельные стеклянные пластинки, скрепленные между собой специальным держателем. Расстояние между пластинками устанавливалось с помощью калиброванных металлических спейсеров. Диаметр спейсеров, который составил 0,21 мм, определялся дифракционным методом. Кювету устанавливали в одно из плеч интерферометра, настраивая его на горизонтальные полосы конечной ширины. Далее в зазор кюветы с волокном заливался растворитель и по изменению формы интерференционных полос наблюдали процессы растворения и диффузии компонентов.

Изменяющаяся интерференционная картина фиксировалась цифровой фотокамерой через определенные интервалы времени:  $\Delta t = 20\text{--}30$  s на начальной стадии процесса, 60 s на средней, 120–300 s — на завершающей. Число регистрируемых кадров составляло 40–60. Поскольку в экспериментах волокно было ориентировано вдоль оси  $Y$ , предполагалось практически симметричное распределение показателя преломления в направлении оси  $X$ . Это существенно упрощало решение обратной задачи интерферометрии, которая заключалась в нахождении  $\Delta n(x, t)$  по интерференционной картине  $I(x, y, t)$ . Предварительно определялся поперечный коэффициент увеличения  $\beta$  изображения, формируемого на ПЗС-матрице.

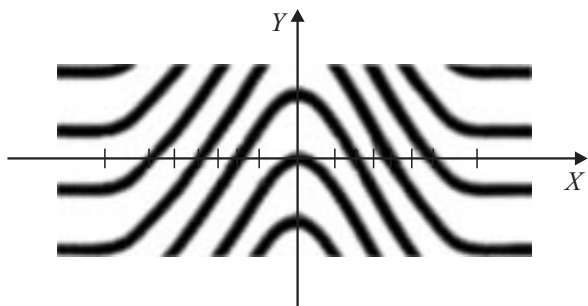
На рис. 2 приведены типичные интерферограммы, наблюдаемые на различных этапах изучаемого процесса. В начальный момент времени наблюдается теневое изображение волокна и почти горизонтальные опорные полосы в области растворителя (рис. 2, *a*), обусловленные взаимным наклоном зеркал интерферометра. В тонкой области соприкосновения растворителя и полимера наблюдается резкий изгиб опорных полос, свидетельствующий о появлении градиента показателя преломления раствора  $n(x) = n_0 + \Delta n(x)$  в этой области. В процессе дальнейшего диффузионного смещения волокно становится оптически прозрачным с показателем преломления, отличным от показателя преломления растворителя. Вследствие градиента показателя



**Рис. 2.** Изменения интерференционной картины, наблюдаемой в процессе диффузии компонентов в системе диацетат целлюлозы–нитрометан: (а) начало процесса  $t = 0$ ; (б)  $t = 8$ ; (с)  $t = 12$ ; (д)  $t = 20$  min.

преломления среды вдоль горизонтальной оси  $X$ , происходит изменение кривизны полос. Расширение области искривления полос свидетельствует о расширении зоны взаимодиффузии (рис. 2, *b, c, d*).

Записанные цифровые кадры интерференционных картин подвергались компьютерной обработке — сглаживанию спекл-модуляции изображения, возникающей из-за рассеяния лазерного света на оптических элементах интерферометра и на диффузно-отражающем экране  $S$  (рис. 1), и увеличению контраста полос. Для каждой интерферограммы с учетом коэффициента увеличения  $\beta$  определялась фазовая модуляция  $\Delta\Psi(x, t = \text{const})$  в горизонтальном направлении  $X$ , вносимая изучаемым фазовым объектом в различные моменты времени  $t_j$ . Определялись дискретные значения  $\Delta\Psi_m(x_i, t_j) = m\pi$  ( $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) по точкам пересечения оси  $X$  с центрами светлых и темных полос (рис. 3).



**Рис. 3.** Схема, поясняющая обработку интерференционных картин.

С использованием выражения (2) по значениям  $\Delta\Psi_m(x_i, t_j)$  рассчитывались дискретные величины изменения показателя преломления среды  $\Delta n(x_i, t_j)$ . Путем аппроксимации точек  $\Delta n(x_i, t_j)$  функцией Гаусса получали непрерывные зависимости  $\Delta n(x, t_j)$  на разных этапах процесса диффузии.

Зависимость показателя преломления среды от концентрации полимера  $C$  определялась на рефрактометре ИРФ 22. С помощью полученных калибровочных прямых  $\Delta n(C)$  строились кривые распределения концентрации полимера  $C(x)$ .

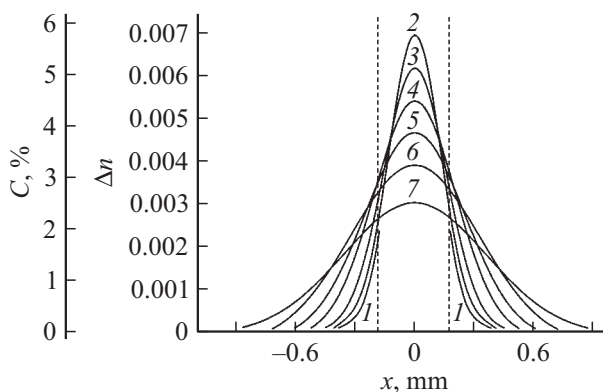
## Экспериментальные результаты и их обсуждения

Эксперименты были проведены в интервале температур 25–45°C. На рис. 4 представлены типичные кривые распределения изменения показателя преломления системы  $\Delta n(x)$  и концентрации полимера  $C(x)$  в процессе диффузии и растворения компонентов при 35°C. Поскольку для системы диацетат целлюлозы–нитрометан в исследуемой области составов и температур  $\Delta n(C)$  носит линейный характер, то зависимости  $\Delta n(x)$  и  $C(x)$  при надлежащем выборе масштаба совпадают. Из рис. 4 видно, что данные кривые хорошо аппроксимируются гауссовым распределением, постепенно расширяющимся в ходе протекания процесса. Для других температур кривые  $\Delta n(x)$  и  $C(x)$  носят аналогичный характер с той лишь разницей, что с повышением температуры скорость диффузионного процесса возрастает.

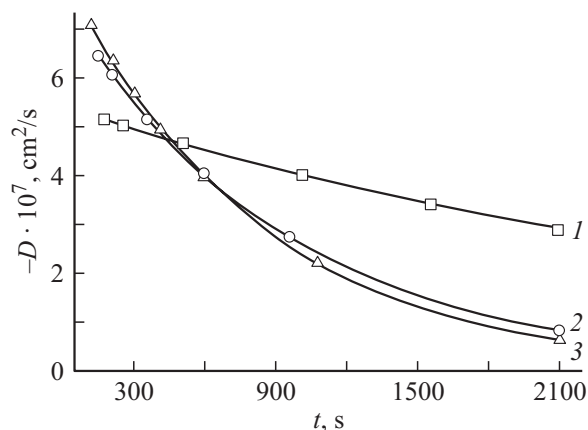
Проанализируем данные рис. 4 с учетом интерференционных картин, приведенных на рис. 2. В начале процесса в области теневого изображения полимерного волокна интерференционные полосы отсутствуют (рис. 2, *a*), поскольку пучок моноволокон сильно рассеивает свет и он фактически непрозрачен. Поэтому полосы на кривых  $\Delta n(x)$  и  $C(x)$  в начальной стадии массопереноса обрываются на первоначальных границах изображения пучка волокон (рис. 4, кривые 1). Со временем в результате диффузии растворителя в полимер, а также полимера — в растворитель моноволокон растворяются и область локализации пучка волокон становится

оптически прозрачной и в изображении этой области появляются интерференционные полосы, претерпевающие характерный изгиб в зоне взаимосмещения (рис. 2, *b*). При дальнейшем протекании процесса ширина области изгиба полос возрастает (рис. 2, *c, d*), что свидетельствует о расширении зоны взаимодействия. Вместе с этим уменьшается градиент распределения показателя преломления  $dn/dx$  и градиент концентрации  $dC/dx$ , что проявляется в сглаживании и расширении зависимостей  $\Delta n(x)$  и  $C(x)$  (рис. 4, кривые 2–7). Таким образом, после столкновения диффузионных фронтов в центральной части концентрация полимера  $C(x, t)$  в средней области начинает постепенно уменьшаться.

По кинетике изменения показателя преломления и/или концентрации с использованием модели диффузии бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело [21] были рассчитаны коэффициенты диффузии  $D$  полимера на разных этапах массопереноса (рис. 5). Значе-



**Рис. 4.** Изменение распределения показателя преломления системы диацетат целлюлозы–нитрометан и концентрации полимера в процессе взаимодиффузии компонентов при 35°C:  $t = 1$  min (1), 2 min 30 s (2), 3 min 30 s (3), 6 (4), 10 (5), 16 (6) и 35 min (7). Пунктиром показаны первоначальные границы волокна.



**Рис. 5.** Кинетика изменения коэффициента диффузии полимера в процессе взаимосмещения компонентов системы диацетат целлюлозы–нитрометан при различных температурах: 25 (1), 35 (2), 45°C (3).



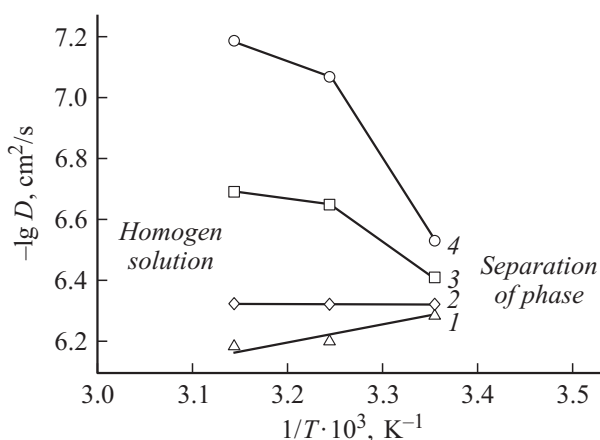
ния  $D$  оказались такого же порядка, что и полученные классическим сорбционным методом на спиральных весах Мак-Бена для системы диацетат целлюлозы (пленка)—нитрометан [22], а также для других систем — эфир целлюлозы—растворитель [23].

Как видно из рис. 5, при всех температурах коэффициент диффузии полимера в процессе массопереноса компонентов в системе ацетат целлюлозы—нитрометан закономерно уменьшается. Крутизна зависимости  $D(t)$  и соответственно изменение величин коэффициента диффузии во времени тем больше, чем выше температура эксперимента. Например, при  $25^\circ\text{C}$   $D$  изменяется с  $5.17 \cdot 10^{-7}$  до  $2.91 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , а при  $35$  и  $45^\circ\text{C}$  — с  $6.46 \cdot 10^{-7}$  и  $7.08 \cdot 10^{-7}$  до  $0.83 \cdot 10^{-7}$  и  $0.65 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  соответственно.

Однако на зависимости  $D(t)$  отчетливо наблюдаются две области, различающиеся характером изменения коэффициента диффузии с температурой. Первая область соответствует начальной стадии массопереноса при временах диффузии  $t < 400 \text{ s}$ , в которой зависимость  $D(t)$  подчиняется классической для систем с верхней критической температурой смешения закономерности: с понижением температуры  $D$  уменьшается. Во второй области при  $t > 500 \text{ s}$  величины коэффициента диффузии при  $35$  и  $45^\circ\text{C}$ , наоборот, значительно меньше  $D$  при  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Наиболее наглядно изменение коэффициента диффузии в процессе диффузионного транспорта при изменении термодинамических условий (в рассматриваемом случае при изменении  $T$  и, как следствие, параметра термодинамического качества растворителя Флори—Хаггинса  $\chi_1$  [24]) демонстрирует рис. 6. Видно, что температурную зависимость  $D(t)$  при  $t > 500 \text{ s}$  можно аппроксимировать двумя линейными участками, характеризующимися разными углами наклона.

Следует обратить внимание, что положение (по температурной шкале) приблизительной точки излома на



**Рис. 6.** Температурная зависимость коэффициента диффузии полимера в координатах уравнения Аррениуса на разных этапах диффузионного транспорта компонентов в системе диацетат целлюлозы—нитрометан. Время взаимодиффузии: 200 (1), 442 (2), 1160 (3), 2090 s (4). Области гомогенных растворов и разделения фаз отмечены согласно данным работы [25].

зависимости  $-\lg D(T^{-1})$  при  $t > 500 \text{ s}$  близко к границе фазового разделения системы диацетат целлюлозы (порошок)—нитрометан в левой области фазовой диаграммы, полученной ранее другими оптическими методами [25]. Подобное уменьшение  $D$  по мере приближения системы к двухфазной области наблюдалось для других объектов в работе [26].

Таким образом, различный характер зависимости  $D(t)$  при разных временах взаимодиффузии свидетельствует, вероятно, о смене механизма массопереноса в процессе смешения компонентов, а появление излома на зависимости  $-\lg D(T^{-1})$  — о переходе системы в другое физическое и, возможно, фазовое состояние.

## Заключение

Несмотря на достаточное число публикаций, посвященных детальному изучению системы диацетат целлюлозы (волокно)—нитрометан [16–20, 22,24,25], исследование кинетики массообменных процессов в крайней левой области диаграммы состояния другими, в том числе оптическими, методами весьма затруднительно. Это связано, прежде всего, с малыми размерами полимерного образца, с высокой скоростью его растворения в нитрометане при получении разбавленных и умеренно концентрированных растворов и соответственно невозможностью получения достоверной информации об изменении коэффициентов диффузии полимера в жидком нитрометане в процессе массопереноса классическим сорбционно-диффузионным методом.

Лазерный интерферометр Майкельсона, как показано в работе, с применением увеличительной оптики наряду с известными интерференционными системами с использованием базовых микроскопов [1–4] может эффективно использоваться для изучения процессов взаимодиффузии полимера и растворителя. Достаточно простыми оптическими компонентами и средствами настройки интерферометра, его защиты от внешних вибраций удается получать стабильные и высококонтрастные интерференционные картины, отражающие пространственные распределения показателя преломления тонкого фазового объекта. Использование цифровой фоторегистрации с последующей численной обработкой изображений позволяет с достаточно высокой точностью контролировать кинетику процесса диффузии полимера. Применение увеличительной оптики обеспечивает относительно высокое пространственное разрешение (в наших экспериментах  $\sim 10 \mu\text{m}$ ) и позволяет исследовать процессы в фазовых объектах малых размеров, получать информацию о кинетике изменения показателя преломления и концентрации среды, а также коэффициентов диффузии полимера в процессе массопереноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-33049а).

## Список литературы

- [1] *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1983. 352 с.
- [2] *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.Н.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998. 216 с.
- [3] *Чалых А.Е., Байрамов Д.Ф., Герасимов В.К., Авгонова Ф.А.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1134–1139.
- [4] *Чалых А.Е., Байрамов Д.Ф., Герасимов В.К., Чалых А.А., Фельдштейн М.М.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1856–1861.
- [5] *Ганжгерли Н.М., Маурер И.А., Гранский П.В.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 1. С. 68–71.
- [6] *Борн Э., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1973. 760 с.
- [7] *Коломийцов Ю.В.* Интерферометры. Основы инженерной теории, применение. Л.: Машиностроение, 1976. 296 с.
- [8] Оптический производственный контроль / Пер с англ.; под ред. Д. Малакары. М.: Машиностроение, 1985. 400 с.
- [9] *Скоков И.В.* Многолучевые интерферометры в измерительной технике. М.: Машиностроение. 1989. 256 с.
- [10] *Abramov A., Dikov O., Ryabukho V., Shipovskaya A.* // Proc. SPIE. 2006. Vol. 6165. P. 61 650F-1–61 650F-8.
- [11] Голография. Методы и аппаратура / Под ред. В.М. Гинзбург и Б.М. Степанова. М.: Сов.радио, 1974. 376 с.
- [12] *Бекетова А.К., Белозеров А.Ф., Березин А.Н.* и др. Голографическая интерферометрия фазовых объектов. Л.: Наука, 1979. 232 с.
- [13] *Вест Ч.* Голографическая интерферометрия. М.: Мир, 1982. 504 с.
- [14] *Зейликович И.С., Спорник Н.М.* Голографическая диагностика прозрачных сред. Минск: Университетское, 1988. 208 с.
- [15] *Левин Г.Г., Вишняков Г.Н.* Оптическая томография. М.: Радио и связь, 1989. 224 с.
- [16] *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1237–1244.
- [17] *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 1. С. 101–105.
- [18] *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Инж.-физич. журн. НАН Беларуси. 2006. Т. 79. № 1. С. 139–147.
- [19] *Тимофеева Г.Н., Толкунова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 869–872.
- [20] *Шиповская А.Б., Шмаков С.Л., Тимофеева Г.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 801–814.
- [21] *Малкович Р.Ш.* Математика диффузии в полупроводниках. СПб: Наука, 1999. 389 с.
- [22] *Азизов Ш.А., Садыкова Л.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 429–432.
- [23] *Попова Е.Д., Чалых А.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2574–2584.
- [24] *Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н.* // Изв. СГУ. Сер. Химия, биология, экология. 2005. Т. 5. № 1. С. 72–78.
- [25] *Шиповская А.Б., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н.* // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 2004. Вып. XI. Ч. 2. С. 26–30.
- [26] *Чалых А.Е., Шмалый О.Н., Бухтев А.Е.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1985–1991.