

УДК 541.64:539.2

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК С ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ИЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

© 2019 г. Т. С. Анохина^а, С. О. Ильин^{а,*}, В. Я. Игнатенко^а,
Д. С. Бахтин^а, А. В. Костюк^а, С. В. Антонов^а, А. В. Волков^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: s.o.ilyin@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 07.05.2019 г.

Рассмотрен оригинальный способ получения гидрофобных поверхностей из смесей несовместимых полимеров посредством создания пористости удалением одного из компонентов смеси. В качестве полимеров использовали полиметилпентен и полиизобутилен. Первый полимер – кристаллизуемый, представляет основу для создания покрытия, а второй – аморфный, легко и полностью экстрагируемый из смеси гептаном. Рассмотрены смеси, содержащие от 5 до 55% полиизобутилена. Они характеризуются неньютоновским поведением и низкой вязкостью, не достигающей вязкости матрицы полимера вследствие имеющего места межфазного скольжения. Извлечение аморфного полимера из смеси позволяет достигнуть поверхностной пористости 45%, которая выступает как фрактальная поверхностная шероховатость. В результате этого угол смачивания водой и этиленгликолем поверхности пленки полиметилпентена увеличивается со 108° до 137° и с 78° до 132° соответственно. Низкая вязкость смесей обеспечивает их легкую переработку, в том числе методом 3D печати, с целью создания химически стойких гидрофобных покрытий.

DOI: 10.1134/S2308112019050018

ВВЕДЕНИЕ

Одно из основных свойств твердой поверхности – ее смачиваемость. Смачиваемость поверхности характеризуется краевым (контактным) углом между каплей жидкости, обычно воды, и данной поверхностью. Поверхности, имеющие контактный угол с каплей воды меньше 90°, являются гидрофильными, а больше – гидрофобными. Поверхности с очень высоким значением краевого угла, как правило, превышающим 150°, называют супергидрофобными [1–4].

Супергидрофобные поверхности широко распространены в природе. Один из ярких примеров – листья лотоса [1]. Смачиваемость поверхности зависит от поверхностной энергии, которая связана с химическим строением материала и микро- и наноструктурами, находящимися на данной поверхности. Под микро- и наноструктурами подразумевается шероховатость поверхности, влияние которой на смачивание обычно описывают двумя моделями: Вензеля и Кэсси–Бакстера [2–5]. Первая модель рассматривает случай вытеснения жидкостью воздуха из микронеровностей поверхности, а вторая – случай сохранения воздушной прослойки (рис. 1).

Согласно уравнению Вензеля, в случае, когда жидкость находится в тесном контакте с поверхностью, изменение контактного угла подчиняется уравнению

$$\cos\theta_W = r\cos\theta \quad (1)$$

Здесь r – отношение фактической площади контакта капли с поверхностью к площади ее проекции, а θ и θ_W – угол смачивания гладкой и шероховатой поверхности соответственно.

По модели Кэсси–Бакстера (СВ) капля контактирует лишь с малой частью поверхности, находясь на вершинах ее микроструктур; контактный угол θ будет изменяться до величины $\theta_{СВ}$:

$$\cos\theta_{СВ} = \varphi(\cos\theta + 1) - 1, \quad (2)$$

где φ – доля площади поверхности, которая касается капли воды [6, 7].

Реализация механизма смачивания зависит от поверхностного натяжения жидкости, энергии твердой поверхности, ее шероховатости и пористости. В любом случае шероховатость поверхности всегда способствует росту ее гидрофобности; при этом большее увеличение угла смачивания наблюдается в случае непроникновения капли вглубь текстуры материала.

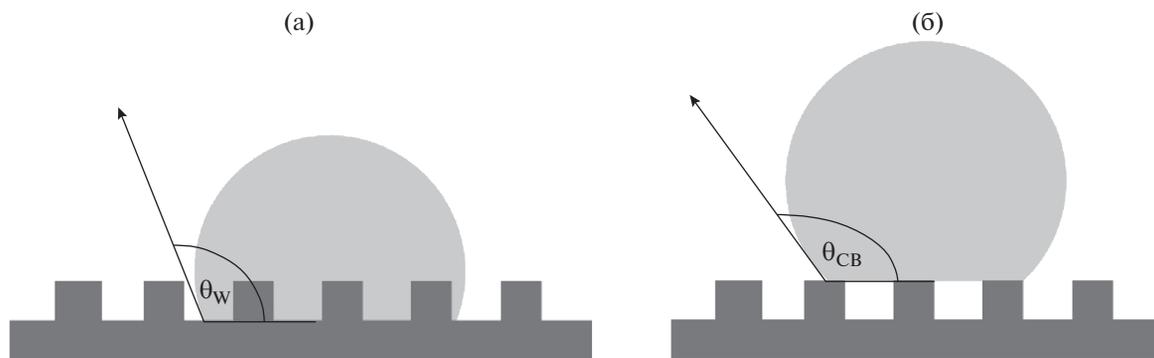


Рис. 1. Состояние капель на шероховатой поверхности, согласно моделям Вензеля (а) и Кэсси–Бакстера (б).

Из-за таких уникальных свойств, как водоотталкивание, самоочищение, и незагрязняемость, супергидрофобные поверхности представляют огромный интерес во многих промышленных областях. Они могут применяться в виде специальных лаков или красок для предотвращения коррозии и загрязнения кораблей и металлов, антиобледенительных покрытий для спутниковых антенн и окон, самоочищающихся автомобильных ветровых окон, грязеотталкивающих тканей, структурированных покрытий на микроситах для разделения водной и масляной фаз, на стеклах и фасадах городских зданий и т.д. [2, 3, 5, 8]. Также гидрофобные поверхности, а точнее гидрофобные полимерные мембраны, необходимы для проведения процесса мембранной дистилляции, чтобы обеспечить глубокую очистку воды от солей с целью ее опреснения [9, 10].

Для получения супергидрофобных поверхностей используют неорганические материалы, например металлы и их сплавы: медь, латунь, нержавеющую сталь и другие, создавая на их поверхностях микро- и наноиерархические структуры с последующим покрытием их веществами с низкой поверхностной энергией [2]; также используют оксиды металлов (ZnO , TiO_2 и т.д.), кремнезем и глинозем из-за возможности формирования ими высокой шероховатости. Недостатком в использовании неорганических материалов является их высокая стоимость, сложность в масштабировании и изготовлении поверхностей необходимого размера, толщины и формы. Альтернатива неорганическим материалам — синтетические полимеры, такие как фторопласты и полисилоксаны, а также природные парафиновые углеводороды [1].

Шероховатость поверхности на различных материалах можно добиться следующими методами: нанесением золь-геля, последовательным нанесением противоположно заряженных слоев, травлением, химическим и электрохимическим осаждением, напылением наночастиц на под-

ложку, электропрядением, сублимацией, гидротермальным синтезом, отверждением воска и агрегацией дисперсных систем методом фазового расслоения [8, 11–14]. Термин шероховатость означает совокупность неровностей поверхности с относителем малыми шагами на базовой длине. В связи с этим под шероховатостью можно также понимать пористость поверхности. Создавая пористость на поверхности полимерных материалов, можно тем самым значительно увеличить их гидрофобность. Методами создания пористости могут быть растяжение [15], трековое травление [16] или фазовое расслоение [17].

Альтернативой традиционным методам формирования пористости для получения супергидрофобных поверхностей может стать использование для этого смесей несовместимых полимеров, когда вследствие удаления растворителем одного из них происходит возникновение пористой структуры в оставшемся. Преимущество такого подхода — возможность получения изделий сложной архитектуры посредством экструзии или литья смесового прекурсора необходимой формы. Кроме того, данный подход может позволить получить супергидрофобные поверхности с использованием активно развивающихся в настоящее время аддитивных технологий: применять 3D печать для непосредственного нанесения полимерной смеси — прекурсора шероховатости на полимерную подложку. Использование 3D печати может позволить достичь низкой смачиваемости полимерной поверхности, что делает этот подход интересным для создания биомиметических материалов — материалов, имитирующих свойства биоматериалов, или созданные на основе принципов, реализованных в живой природе [18, 19]. Наиболее широко применяемый, разработанный и экономически целесообразный подход — послойная печать расплавленным полимерным материалом. Это позволяет проводить печать основной массы полимерного изделия, на которую далее может быть нанесен слой из полимерной смеси с последующей обработкой растворителем

для увеличения шероховатости приповерхностного слоя пленки.

Для потенциального создания биомиметических материалов большой интерес среди полимеров представляет поли(4-метил-1-пентен) (ПМП) [20]. Низкая энергия межмолекулярного взаимодействия роднит этот полимер с политетрафторэтиленом, придавая ему химическую стойкость и инертность, в том числе позволяя использовать как биосовместимый материал [21, 22]. При этом в отличие от тефлона ПМП текуч и характеризуется достаточно высокой температурой плавления (233°C), что делает возможным его переработку традиционными способами и позволяет использовать полученные из него изделия при высоких температурах [23].

Целью работы является исследование возможности создания гидрофобных материалов посредством получения смеси несовместимых полимеров и последующим удалением из смеси одного из них. Для этого мы рассмотрим смеси, содержащие разную концентрацию вымываемого компонента и состоящие из кристаллизующегося ПМП, формирующего основу гидрофобного покрытия, и аморфного полиизобутилена (ПИБ), легко экстрагируемого из смеси растворителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования служили полиметилпентен марки TPX MX004 производства “Mitsui Chemicals” (Япония) (показатель текучести расплава 25 г/(10 мин) при нагрузке 5 кг и температуре 260°C) и полиизобутилен марки Orpanol B15 производства BASF (Германия), $M_w = 1.08 \times 10^5$, дисперсность $D = 3.2$.

Композиции готовили в расплаве с помощью двухроторного смесителя НААКЕ Polydrive, оборудованного сигмовидными роторами. Смешение ПМП и ПИБ осуществляли в массовом соотношении 45 : 55, 50 : 50, 55 : 45, 60 : 40, 65 : 35, 75 : 25, 85 : 15 и 95 : 5 в течение 1 ч при температуре 240°C и скорости вращения роторов 30 об/мин.

Формование пленок из смесей проводили на ламинаторе HLCL-1000 (“ChemInstruments”, США) между двумя слоями силиконизированной антиадгезионной полиимидной пленки при температуре 240°C. Толщина пленок 50 ± 10 мкм.

Приготовленные пленки ПМП–ПИБ отмывали в гептане, предварительно взвесив образец: пленку погружали в емкость с растворителем и оставляли на 1 сутки. После отмывки пленку ополаскивали в чистом растворителе, оставляли сушиться в течение 2 ч при нормальных условиях и взвешивали.

Методы исследования

Совместимость ПИБ и ПМП исследовали методом лазерной интерферометрии [24, 25] в режиме ступенчатого повышения температуры в диапазоне 25–280°C.

Кривые течения смесей ПМП–ПИБ получали при 240°C на ротационном реометре DHR-2 (“TA Instruments”, США) с использованием геометрии рабочего узла конус–плоскость (диаметр конуса 25 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 2°) в режиме ступенчатого повышения скорости сдвига в диапазоне от 0.001 до 100 с⁻¹.

Микрофотографии расплава смеси получали с помощью объектива, обеспечивающего 3.5- или 25-кратное увеличение, и цифровой камеры с сенсором “Sony IMX226”.

Контактные углы смачивания для образцов пленок до и после экстрагирования ПИБ измеряли с помощью капельного метода на гониометре LK-1 (“OpenScience”, Россия). Пленки вырезали и помещали на объектный столик таким образом, чтобы камера захватывала изображение межфазной границы пленки с каплей и воздухом. С помощью дозатора на поверхность образца помещали каплю или дистиллированной воды, или этиленгликоля, после чего изображение фиксировали камерой для последующего анализа.

Морфологию пленок до и после экстрагирования ПИБ изучали с помощью электронного сканирующего микроскопа “Hitachi TM3030Plus” (Япония). Используя напылитель DSR-1 (“Nanostructured Coatings”, Иран), поверхность пленок покрывали тонким слоем золота толщиной 50 Å в специальной камере под вакуумом (около 50 мм рт. ст.). СЭМ-изображения обрабатывали на программном обеспечении Gwyddion (Czech Metrology Institute) для определения поверхностной пористости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно интерферограмме расплавов ПИБ и ПМП, приведенных в контакт (рис. 2), эти полимеры несовместимы, о чем свидетельствует прямолинейность интерференционных полос, примыкающих к фазовой границе. Повышение температуры не приводит к изменению интерференционной картины. Несовместимость полимеров служит залогом формирования дисперсной структуры в образцах в результате смешения полимеров в расплаве и охлаждения.

Важным для успешной экструзии смесей, в том числе переработки их методом 3D печати, является достаточно низкий уровень вязкости. Кривые течения смесей, полученные при температуре 240°C, которая лишь слегка превышает характерную для плавления ПМП (233°C), приве-

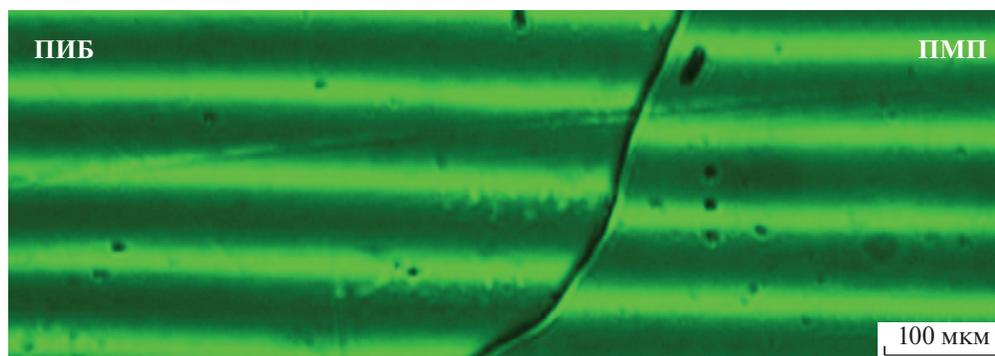


Рис. 2. Интерференграмма фазовой границы, сформированной расплавами ПМП и ПИБ при 240°C.

дены на рис. 3. Расплавы ПИБ и ПМП – неньютоновские жидкости, вязкость которых начинает снижаться при достижении высоких скоростей

сдвига; при этом падение вязкости ПМП начинается при меньших скоростях сдвига.

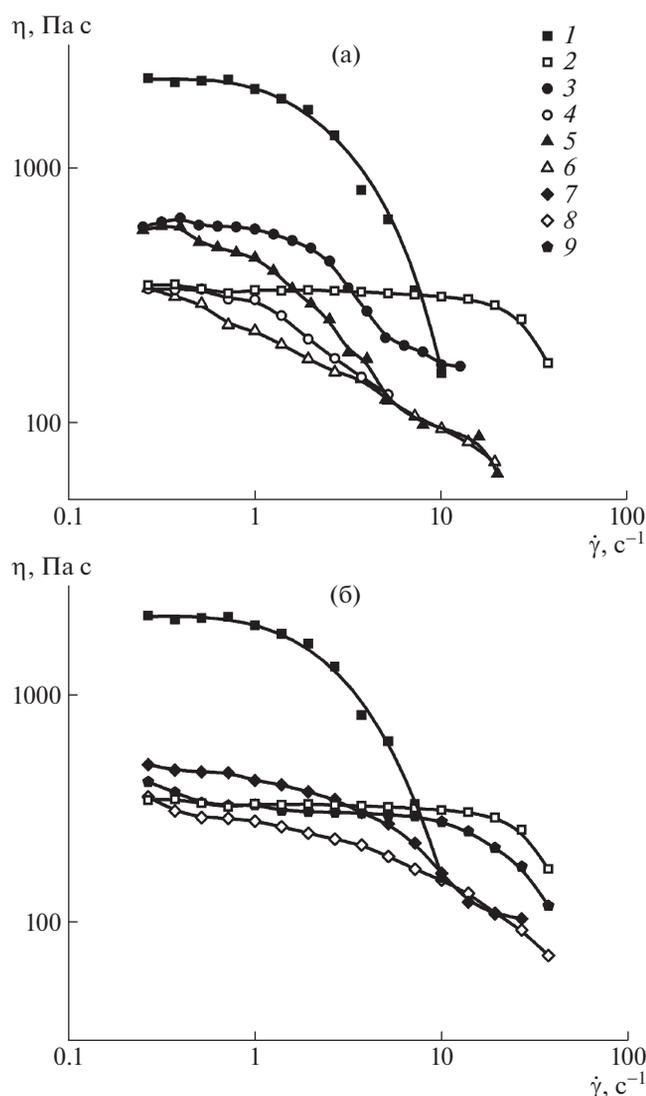


Рис. 3. Кривые течения ПМП (1), ПИБ (2), а также их смесей, содержащих 5 (3), 15 (4), 25 (5), 35 (6), 40 (7), 45 (8) и 50 мас. % ПИБ (9). $T = 240^{\circ}\text{C}$.

Все смеси также проявляют неньютоновское поведение, но существенным является их низкая вязкость, как при низких, так и при высоких скоростях сдвига. В области низких скоростей сдвига вязкость смеси даже с низким содержанием ПИБ, составляющим 5 мас. %, оказывается почти в четыре раза ниже вязкости ПМП. При этом дальнейшее повышение содержания ПИБ уже не оказывает существенного влияния на вязкость. Более того, отсутствует тенденция изменения вязкости: с повышением концентрации ПМП она может как слегка подрасти, так и несколько упасть. Иными словами, вязкость смесей не подчиняется какому-либо правилу и подвержена флуктуации.

С повышением скорости сдвига вязкость смесей снижается и оказывается даже ниже вязкости, характерной для расплава ПИБ. Схожее поведение типично для смесей компонентов с плохой адгезией, например смесей полиолефина с борной кислотой [26]. Таким образом, флуктуация вязкости и ее низкие значения, не характерные для индивидуальных полимеров, приводят к выводу, что в смесях наблюдается межфазное скольжение [27].

В пользу этого выступают микрофотографии морфологии расплава смеси (рис. 4). В среде смеси можно обнаружить протяженные границы между фазами полимеров, вдоль которых, вероятно, и происходит скольжение. При этом в смеси присутствуют и многочисленные капли с размерами от нескольких до 30–50 мкм, эмульгированные (в случае образца с равной долей полимеров) в обеих средах.

Низкая вязкость смесей позволяет провести ее легкое формование, а сложность морфологии не препятствует полному удалению ПИБ из смеси в результате экстракции гептаном: потеря сформированной пленкой массы соответствует в пределах погрешности массе ПИБ (табл. 1).

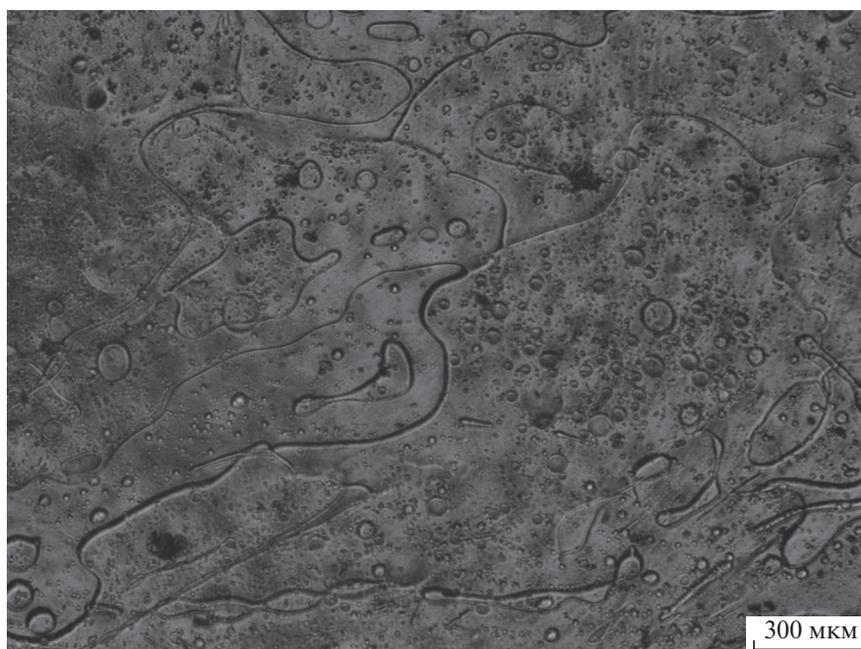


Рис. 4. Микрофотография смеси ПМП–ПИБ с 50 мас. % ПИБ при 240°C.

В работе была проанализирована гидрофобность поверхности как пленок, сформованных из смеси ПМП–ПИБ, так и пленок после экстракции из них ПИБ (табл. 1). Оба полиолефина характеризуются примерно одинаковым смачиванием водой, тогда как этиленгликоль лучше смачивает ПМП по сравнению с ПИБ, для которого нет существенного различия между смачиваемостью обеими жидкостями. Молекула этиленгликоля имеет две идущие подряд метиленовые группы, которые располагаются вдоль гидрофобной поверхности, и может проявлять поверхностную

активность. Кроме того, плотность метильных и метиленовых групп на межфазной границе и изменение плотности их упаковки в результате кристаллизации влияет на смачиваемость [28]. Вероятно, этиленгликоль лучше смачивает ПМП вследствие своей поверхностной активности и более высокого содержания в поверхностном слое данного полимера метильных групп. В результате состав смеси ПМП–ПИБ практически не влияет на контактный угол смачивания ее водой и имеет тенденцию к ухудшению смачиваемости.

Таблица 1. Изменение характеристик пленок из смесей ПМП–ПИБ в результате экстракции ПИБ

$w_{\text{ПИБ}}, \%$	Потеря массы смеси после экстрагирования ПИБ, %	Поверхностная пористость, %	Угол смачивания, град	
			вода	этиленгликоль
0	0	0	108	78
5	4.6	0.05	97/113	80/71
15	12.5	0.30	100/93	78/81
25	23.2	0.50	98/98	80/91
35	32.9	1.30	103/110	86/88
40	41.0	26.0	103/123	70/109
45	47.9	42.6	100/134	73/115
50	50.1	41.0	102/128	87/122
55	55.5	44.6	104/137	99/132
100	—	0	104	106

Примечание. В числителе – угол смачивания до экстракции ПИБ, в знаменателе – после экстракции.

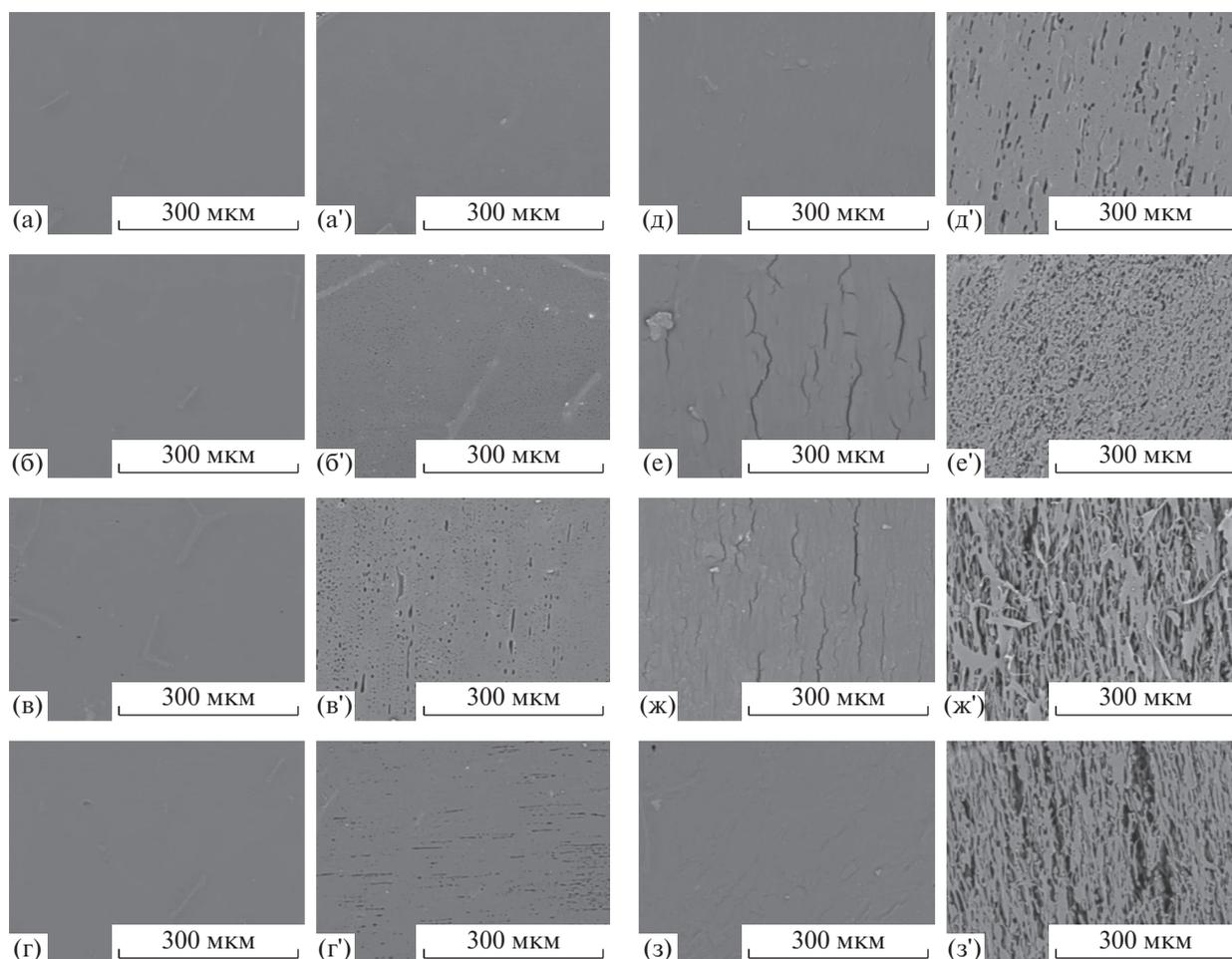


Рис. 5. СЭМ-изображения пленок, сформованных из смеси ПМП–ПИБ, до (а–з) и после (а'–з') экстракции 5 (а, а'), 15 (б, б'), 25 (в, в'), 35 (г, г'), 40 (д, д'), 45 (е, е'), 50 (ж, ж') и 55 мас. % ПИБ (з, з').

мости этиленгликолем по мере повышения доли ПИБ.

Экстракция ПИБ приводит к значительному увеличению гидрофобности поверхности пленок ПМП. Это является результатом формирования пористости на их поверхности, причем с повышением первоначального содержания ПИБ в формовочной композиции, поверхностная пористость в отмытых образцах существенно возрастает. Появление поверхностной пористости и ее рост по мере увеличения доли использованного ПИБ можно отследить по СЭМ-изображениям пленок до и после удаления ПИБ (рис. 5).

Математический анализ СЭМ-изображений позволяет количественно рассчитать пористость образцов (табл. 1). Для пленки, содержащей до экстракции 5 мас. % ПИБ, поверхностная пористость составляет всего 0.05%. Пористость остается низкой пока концентрация удаляемого ПИБ не достигает 40 мас. %: пористость повышается скачкообразно и становится равной 26%. При увеличении концентрации ПИБ до 45 мас. % по-

ристость пленки еще больше возрастает – до 42.6%. Дальнейшее повышение доли вымываемого полимера на пористость существенно не влияет.

При рассмотрении морфологии пленок из смесей ПМП–ПИБ после экстракции ПИБ (рис. 5) просматривается анизотропный характер распределения пор при разной концентрации ПИБ: ясно видны удлиненные впадины, ориентированные в одном направлении. Причиной может служить растяжение капель ПИБ в среде ПМП. Соотношение между трением жидкостей, способствующим их растяжению, и межфазным натяжением, минимизирующим поверхность, определяется капиллярным числом:

$$Ca = \eta_m \dot{\gamma} R / \zeta, \tag{3}$$

где η_m – вязкость матрицы, R – радиус капель, ζ – межфазное натяжение. Согласно правилу Антона [29], межфазное натяжение двух несмешивающихся жидкостей равно разнице между их поверхностным натяжением, которое равно 31.8 и 24 мН/м для ПИБ и ПМП соответственно. Таким

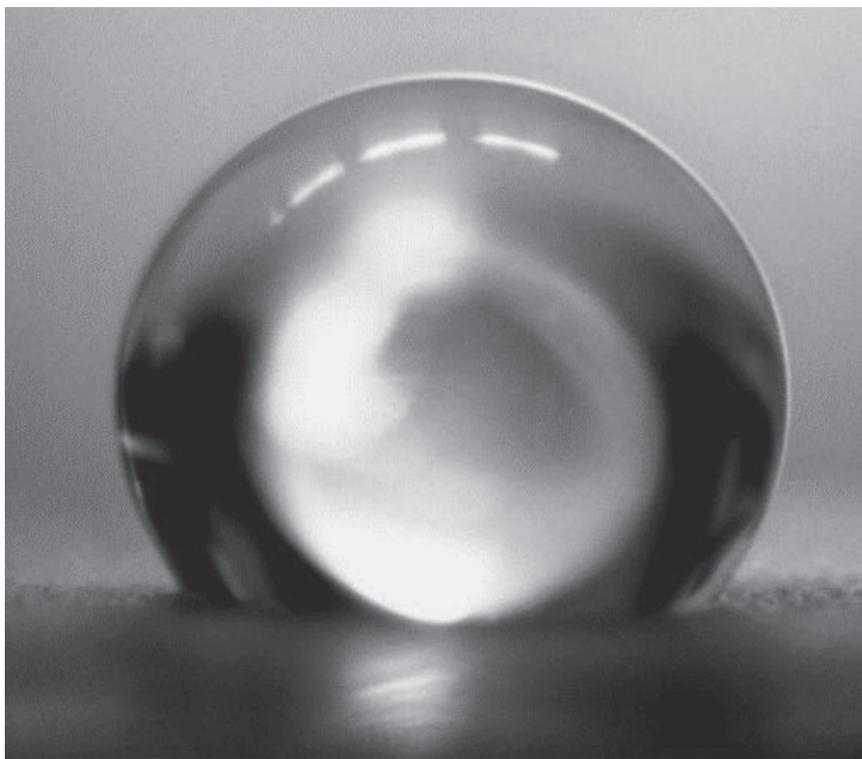


Рис. 6. Фотография капли воды на поверхности пленки из ПМП, полученной из формовочной композиции, содержащей 55 мас. % ПИБ.

образом, для капель ПИБ с диаметром 30 мкм в среде расплава ПМП капиллярное число превышает единицу при достижении скорости сдвига 0.1 с^{-1} . В действительности в узком зазоре между вращающимися валками развиваются более высокие скорости, что и обуславливает анизотропную структуру сформованных пленок.

С появлением пористости на поверхности пленок контактный угол смачивания водой увеличивается: после экстракции 5% ПИБ с 97° до 113° , а при удалении 55% ПИБ (что обеспечивает наибольшую пористость 44.6%) достигает 137° (рис. 6). Наибольшая пористость обеспечивает и наихудшее смачивание пленки этиленгликолем: контактный угол по этиленгликолю становится больше 90° и равен 132° .

Знание поверхностной пористости позволяет рассчитать теоретический угол смачивания согласно модели Кэсси–Бакстера по уравнению (2). В случае пористости, равной 44.6%, углы смачивания ПМП водой и этиленгликолем должны составлять 128° и 109° . Экспериментально измеренные значения существенно превышают теоретические – соответственно на 9° и 23° . Для расчета углов по модели Вензеля данных недостаточно, но в случае ее использования расхождение между теорией и экспериментом было бы еще большим. Объяснение может заключаться в размерности

формируемой шероховатости: из-за трехмерного расположения пор в пространстве формируемая шероховатость не является двумерной (например, фрактальная размерность поверхности пленки, из которой удалили 55% ПИБ, составляет 2.83 согласно обработке СЭМ-изображения (рис. 5з) методом подсчета занятых ячеек [30]); в свою очередь ее фрактальность значительно ухудшает смачивание [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В случае тонкого слоя пористость полимера может выступать как поверхностная шероховатость, ухудшающая его смачивание. Тем самым использование смесей несовместимых полимеров как прекурсоров шероховатости является оправданным. Такие смеси благодаря их низкой вязкости можно легко нанести на поверхность полимерных изделий с использованием аддитивных технологий. Последующая обработка экстрагентом дает возможность полностью удалить один из полимеров смеси и обеспечить пористость во втором. При этом сформированная пористость выступает как поверхностная шероховатость фрактального порядка, что дополнительно ухудшает смачиваемость поверхности. Использование смеси полиметилпентена и полиизобутилена как прекурсора шероховатости не позволяет

придать супергидрофобность поверхности, но открывает для этого новый способ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МД-6642.2018.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma M., Hill R.M.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 11. P. 193.
2. *Zhang P., Lv F.Y.* // *Energy.* 2015. V. 82. P. 1068.
3. *Li X.-M., Reinhoudt D., Crego-Calama M.* // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 1350.
4. *Sas Iu., Gorga R.E., Joines J.A., Thoney K.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2012. V. 50. P. 824.
5. *Mohamed A.M.A., Abdullah A.M., Younan N.A.* // *Arab. J. Chem.* 2015. V. 8. P. 749.
6. *Lathe S.S., Gurav A.B., Maruti C.S., Vhatkar R.S.* // *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2012. V. 2. P. 76.
7. *Genzer J., Efimenko K.* // *Biofouling.* 2006. V. 22. № 5. P. 339.
8. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. № 7. 2008. P. 583.
9. *Warsinger D.M., Swaminathan J., Guillen-Burrieza E., Arafat H.A., Lienhard V.J.H.* // *Desalination.* 2015. V. 356. P. 294.
10. *Eykens L., Sitter K. De, Dotremont C., Pinoy L., Van der Bruggen B.* // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 182. P. 36.
11. *Радченко И.Л., Колосов С.В.* Пат. 2572974 Россия. 2014.
12. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Пат. 2605401 Россия. 2014.
13. *Цинь Ц., Уолдруп Д.Е., Мегаридис К.М., Шутциус Т.М., Байер И.С.* Пат. 2601339 Россия. 2012.
14. *Yan Y.Y., Gao N., Barthlott W.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 169. P. 80.
15. *Sadeghi F., Aji A, Carreau P.J.* // *J. Membr. Sci.* 2007. V. 292. P. 62.
16. *Apel P.* // *Radiat. Meas.* 2001. V. 34. P. 559.
17. *Witte P., Dijkstra P. J., van den Berg J.W.A., Feijen J.* // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 117. P. 1.
18. *Yang Ya., Li X., Zheng X., Chen Z., Zhou Q., Chen Yo.* // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1704912.
19. *Wang X., Cai X., Guo Q., Zhang T., Kobec B., Yang J.* // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 10064.
20. *Epperson B.J., Burnett L.J., Helm V.D.* Pat. 4415608 US. 1983.
21. *Rambaud J., Guilbert J., Guellec I., Renolleau S.* // *Perfusion.* 2012. V. 28. № 1. P. 14.
22. *Lehle K., Friedl L., Wilm J., Philipp A., Müller T., Lubnow M., Schmid C.* // *Artif. Organs.* 2016. V. 40. № 6. P. 577.
23. *Rosenberg U., Bogl W.* // *Food Technol.* 1987. V. 41. P. 92.
24. *Chalykh A.E., Gerasimov V.K.* // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. № 1. P. 59.
25. *Makarova V., Kulichikhin V.* // *Interferometry. Research and Applications in Science and Technology/* Ed. by *I. Padron.* Rijeka: InTech, 2012.
26. *Ilyin S.O., Malkin A.Y., Kulichikhin V.G., Shaulov A.Y., Stegno E.V., Berlin A.A., Patlazhan S.A.* // *Rheol. Acta.* 2014. V. 53. P. 467.
27. *Utracki L.A.* // *J. Rheol.* 1991. V. 35. P. 1615.
28. *Pittman A.G., Ludwig, B.A.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1969. V. 7. № 11. P. 3053.
29. *Antonow G.N.* // *J. Chim. Phys.* 1907. V. 5. P. 372.
30. *Liu Y.U., Chen L., Wang H., Jiang L., Zhang Y., Zhao J., Wang D., Zhao Y., Song Y.* // *J. Vis. Commun. Image R.* 2014. V. 25. № 5. P. 1102.
31. *Onda T., Shibuichi S., Satoh N., Tsujii K.* // *Langmuir.* 1996. V. 12. № 9. P. 2125.