Пластинчатые фазы полимеров с необычными физико-механическими свойствами

А. Р. Хамидуллин^{1,*a*}, А. Н. Чувыров¹, Ю. А. Лебедев^{2,*b*}, В. Д. Ситдиков³

¹Башкирский государственный университет. Россия, 450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32. ²Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН. Россия, 450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 71.

³ Уфимский государственный авиационный технический университет.

E-mail: ^a aidar_kh_r@mail.ru, ^b lebedev@anrb.ru

Статья поступила 24.09.2012, подписана в печать 14.02.2013.

Впервые описаны структурные переходы, реализующиеся при деформации простого одноосного растяжения полимеров. Наибольший интерес представляет поведение складчатых нанокристаллов с начальными размерами $28 \times 28 \times 17$ нм, которые при деформации сильно уменьшаются по толщине (с 17 до менее чем 10 нм), но размеры которых в продольном направлении меняются слабо. Такая постепенная двумеризация нанокластеров приводит к их дислокационному плавлению как промежуточной стадии фазовых переходов, предсказанных Костерлицем и Таулессом. Методами полюсных фигур и атомно-силовой микроскопии показано, что в области упругопластической деформации спонтанно рождаются винтовые дислокации, замедляющие фазовый переход первого рода типа плавления, а сам полимер образует новую пластинчатую пространственно неоднородную фазу с необычными физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: частично-кристаллический полимер, термоэластопласт, синдиотактический 1,2-полибутадиен; «фаза молока» (mph), деформационная кривая, полюсная фигура.

УДК: 538.9. PACS: 62.25.+g.

Введение

Физико-механические свойства частично-кристаллических термопластичных полимеров определяющим образом зависят от доли кристаллической фазы в полимере [1–3] и распределения кристаллитов по ориентациям [3, 4]. Обе эти величины обычно сильно меняются, когда образец подвергается тепловым и механическим нагрузкам; это означает, что степень кристалличности и распределение ориентировок зависят от предыстории образца.

Множество исследований было посвящено выяснению связи между эволюцией деформации ориентации в кристаллической части полимера и основными микроскопическими деформационным механизмами. Возможные механизмы пластической деформации в кристаллической фазе частично кристаллических полимеров были обобщены в работах [5, 6]: считается, что кристаллическая часть большинства частично-кристаллических полимеров — таких, как полиэтилентерефталат, полиэтилен высокого давления, нейлон-6 и полипропилен деформируется в основном по механизму кристаллографического сдвига преимущественно вдоль плоскостей {hk0}. Этот механизм часто называют кристаллографическим скольжением цепи. По соображениям, связанным с анизотропией межфазной энергии, показано, что кристаллическое скольжение в этих материалах должно происходить преимущественно вдоль плоскостей (100), (010) и (110) [6]. Экспериментальные исследования указывают на то, что наиболее важными системами скольжения цепей являются (100)[001] и (010)[001], третья система скольжения вдоль плоскости (110) хотя

и постулируется теоретически, до сих пор не была обнаружена. Кроме того, сообщается, что в дополнении к упомянутому скольжению цепей может реализовываться механизм поперечного сдвига по системам (100)[010] и (010)[100].

Согласно [7], деформация тел вне области малых деформаций проходит по соотношению: нагрузка σ пропорциональна относительному удлинению ε ($\sigma \sim \varepsilon$), и исключение представляют резины и каучукоподобные тела. Ранее в работах [8, 9] сообщалось о получении новых структур с необычными физико-механическими свойствами на примере частично кристаллического полимера класса термопластичных эластопластов — синдиотактического 1,2-полибутадиена (1,2-СПБ) марки RB830 (JSR Corp., Япония). Необычность новых структур в квадратичной зависимости нагрузки от деформации ($\sigma \sim \varepsilon^2$). В настоящей работе методами полюсных фигур [10] и атомно-силовой микроскопии исследована эволюция степени кристалличности и структурных переходов в полотнах 1,2-СПБ при простой деформации растяжения.

Методика эксперимента

Среднечисловая молекулярная масса исследуемых полимеров (RB830, JSR Согр., Япония) $M_n = 1.2 \cdot 10^5$, содержание 1, 2 звеньев до 90%, синдиотактичность 80–90%, степень кристалличности около 22%. Это своеобразное «армирование» аморфного полимера нанокристаллами и определяет свойства данного полимера как эластопласта. Образцы готовились в виде стандартных двусторонних лопаток с рабочей частью

Работа — призер секции «Физика твердого тела» XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2012 г.

Россия, 450000, г. Уфа, ул. К. Маркса, д. 12.

25 imes 4 мм и толщиной 1.0 ± 0.2 мм (в соответствии с размерами III типа ГОСТ 270-75). Лопатки вырубались из полимерного полотна, полученного трехступенчатым каландрованием при температуре 140°С, и из полотен, подвергнутых деформации $\sim 650\%$ до полной потери прозрачности образца. При этом для защиты от проникновения кислорода и влаги они покрывались целлофаном. Одноосное растяжение лопаток проводили на испытательной машине ZM-40 (Германия) с портативным самописцем при постоянной скорости $6.7 \cdot 10^{-5}$ м/с и температуре 20 ± 0.2 °C. Съемка неполных полюсных фигур (ПФ) на отражение проводилась в пределах изменения радиального угла γ от 0 до 75° и азимутального угла δ от 0 до 360°. В результате получали набор интенсивностей отраженных рентгеновских лучей $P_{hl}(y)$. Измерения были выполнены с использованием дифрактометра ДРОН-Зм (Россия), оснащенного автоматическим текстурным гониометром. При съемке ПФ использовалось фильтрованное рентгеновское излучение $CuK_{\alpha 1}$ (0.1540598 нм). Размеры кристаллитов определялись по формуле Шеррера [11]. Строение и морфология полотен полимера изучались с использованием поляризационно-оптического микроскопа «AxioLabPol» («Карл Цейс», Германия). Для анализа микроструктур применялись методы атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме на базе Solver PRO-M (NT-MDT, Россия) по методике [12]. Облучение образцов ультрафиолетовой областью спектра (УФ-облучение) осуществлялось с помощью лампы FIAP (Германия), охлаждение с целью стеклования достигалось погружением пластин полимера в жидкий азот. Коэффициенты светопропускания образцов были получены на фотометре ФПЧ (Россия).

Результаты

Деформационная кривая исходного образца СПБ (рис. 1) в виде зависимости напряжения от удлинения $(\sigma - \varepsilon)$ является типичной для этого класса полимеров: предел текучести ~ 8 МПа, предел прочности 21 МПа [16]. Выше предела текучести ($\varepsilon > 100\%$) клубки макромолекул начинают разворачиваться и вытягиваться, образуя анизотропную текстуру. В зоне точки D, соответствующей деформации 500-600%, образец теряет прозрачность, т.е. коэффициент светопропускания образца понижается с 61 до 25% и приобретает молочно-белый цвет, что соответствует формированию при деформации новой структуры, названной «milk phase» (mph) [8]. Важным является то, что данный структурный переход не оказывает какого-либо влияния на режим дальнейшей деформации, а образующаяся структура и цвет образца сохраняются при сбросе напряжения.

Деформационная кривая образца в состоянии mph не является типичной для упорядоченных полимеров и металлов. В координатах $\sigma^{1/2} \sim \varepsilon$ она описывается прямой линией. Таким образом, σ растет незначительно при относительно малых деформациях. При снятии напряжения наблюдается небольшой гистерезис, но возникшие деформации сбрасываются без отсутствия крипа, и образец полностью восстанавливает свою форму, что указывает на отсутствие запаздывающего течения макромолекул, фазовых переходов типа клубок-глобула и характеризует mph как достаточно механически устойчивую к действию нагрузки.

Характер изменения относительных деформаций ширины ε_{yy} и толщины ε_{zz} от относительной деформации удлинения ε_{xx} при простой деформации растяжения приведены на рис. 1, б. Из рисунка следует очень



Рис. 1. а — Типичная деформационная кривая исходного образца RB830 (кривая 1) и в состоянии «milk phase» (кривая 2). А — область деформации по закону Гука; ВС — область вязкоупругого течения; D — область образования mph; E — предел прочности. На вставке: кривая 2 в координатах $\sigma^{1/2} \sim \varepsilon$. δ — Кривые деформации полотен 1,2-СПБ: 1 — зависимость изменения относительной толщины от относительной длины исходного образца; 2 — зависимость изменения относительной ширины от относительной длины исходного образца; 3 — зависимость изменения относительной толщины от относительной образца в состоянии mph; 4 — зависимость изменения относительной ширины от относительной образца в состоянии mph. Достоверность аппроксимации 98%. На вставке: кривая 1 в координатах $\varepsilon_{yy}^{-2} \sim \varepsilon_{xx}$

важный вывод: деформации исходного полотна и mph являются каучукоподобными, поскольку $\varepsilon_{xx} \cdot \varepsilon_{yy} \cdot \varepsilon_{zz} \approx 1$, а mph-фаза является новым примером каучукоподобных тел. Важно отметить, что при снятии нагрузки восстанавливаются первоначальные стационарные изометрические параметры образцов.

Рассмотрим превращение структуры СПБ при деформации на основе полюсных дифрактометрических данных. Типичная рентгенограмма исходного СПБ с указанием индексов основных рефлексов и ее трансформация при деформации образцов приведены в работе [8] и на рис. 2. Из нее же следует, что степень кристалличности исследуемого полимера и исходного полотна составляет около 22%. Нанокристаллы образованы сегментами плоской зигзагообразной формы с периодом идентичности по оси c = 0.51 нм. Цепи молекул упакованы в орторомбическую ячейку с параметрами a = 1.1 нм и b = 0.622 нм, что хорошо согласуется с известными данными [14, 15]. Средние размеры кристаллитов в плоскости *ab* определены из ширины дифракционных рефлексов (010) и (210) и составляют 28 × 28 нм. Размеры нанокристаллов вдоль направления с оценены из ширины четвертого интенсивного рефлекса (111)/(201) и имеют величину 15-20 нм. При деформации в момент формирования mph происходит заметное уменьшение размеров кристаллитов в плоскости ab до $\approx 17 \times 17$ нм, размер же нанокристаллов (сегмента) вдоль оси с уменьшается до величин, сравнимых с параметрами элементарной ячейки в этом направлении, и поэтому рефлексы, отвечающие периодичности вдоль направления с, прежде всего (111)/(201), размываются и не регистрируются на рентгенограммах (рис. 2, кривая 2). После отжига



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы 1,2-СПБ: исходная лопатка (1), после деформации (2), после отжига деформированного образца до mph при ~ 120°С (3) и расплава полимера при ~ 171°С (4). Приведены индексы *hkl* основных рентгеновских рефлексов. На вставке: эволюция двумеризации нанокристаллов. Последняя соответствует появлению винтовой дислокации

образца в состоянии mph при температурах выше ~ 105 °C происходит возврат структуры в исходное состояние (рис. 2, кривая 3). Выше температуры плавления рентгенограммы полимера имеют типичный вид для аморфных систем (рис. 2, кривая 4).

Полюсная фигура для исходного образца, mph, а также в деформированном состоянии (~600%) полотна приведены на рис. З. Интенсивность на этих фигурах (уровень серого) для различных отражений характеризует распределение плотности нормалей H_{hkl} данных кристаллографических плоскостей *hkl* на сфере в обратном пространстве. На рис. 3, а приведены ПФ для различных плоскостей исходных пленок полимеров после каландрования. Направление каландрования совпадает с направлением RD (radial direction), поперечное направление TD (transverse direction). В целом вид ПФ в исходном состоянии соответствуют характерной текстуре (осадки) [13]. В частности, в центре ПФ (010) наблюдается текстурный максимум с индексами Миллера (010) <101>, а также на периферии П Φ два максимума, соответствующие ориентировкам (001) <210> и (001) <110>. Данные ориентировки являются типичными для пластинчатых нанокристаллов с симметрией D_{2h} [16]. Форма центрального максимума при $\rho = 0$ (ρ — полярное расстояние, отсчитываемое по любому направлению от нуля (северный полюс) до 180° (южный полюс)), имеющего ромбическую форму, определяет ориентацию оси а нанокристаллов под углами 45 и 135° к направлению каландрования полотна. Размытие данного текстурного максимума определяет разориентацию нанокристаллитов, а интенсивность *I*_{hkl} величину их разворота, составляющего не более 5°. ПФ на рис. 3, а, б, в определяются орторомбической симметрией отдельных нанокристаллов, ориентированных вдоль оси растяжения, и аналогичны получаемым от кристаллов другой сингонии, например C_{32} содержит супервинтовые дислокации [17].

При деформировании образца до степени 600% и ее фиксации вид ПФ изменяется. Сформировавшуюся текстуру можно охарактеризовать текстурой растяжения с идеальными ориентировками {001}<010> и {010}<101>. При этом усиливается текстурный максимум (010)[101], а на периферии ПФ (010) появляются два текстурных максимума, относящихся к ориентировке (001)[010].

При приближении к переходу в mph усиливаются имеющиеся текстурные максимумы, которые наблюдались после растяжения на 600%. Кроме того, на периферии ПФ появляются дополнительные ориентировки (001)[510]. Часть зерен нанокристалла ориентируется так, что ось *с* решетки ориентируется вдоль направления действия σ (рис. 3, *в*), у остальных зерен оси *с* решетки ориентированы перпендикулярно плоскости (TD-RD). В точке перехода в mph центральный максимум ПФ соответствует плоским нанокристаллам с одной зеркально-поворотной симметрией вдоль оси *z*, а периферийные максимумы размываются в фигуры типа ян–инь из-за образования вторичной спиральноно-винтовой структуры с периодом ~ 0.8 мкм.

После отжига образца в состоянии mph при температурах выше 110°С происходит возврат в исходное состояние структуры и кристаллы вновь ориентируются



Рис. 3. Полюсные фигуры (010), (011) кристаллографических плоскостей 1,2-СПБ, определенные для каландрованных образцов при различных степенях деформации: а — исходный образец 1,2-СПБ; б — образец, отсканированный в напряженном состоянии при деформации 600%; в — образец деформирован до состояния mph; е — образец после отжига при температуре 81°С из состояния mph. Справа приведена шкала цвета для определения плотности нормалей *H_{nkl}* данных кристаллографических плоскостей *hkl* на сфере в обратном пространстве. Схема построения полюсной фигуры: ρ — полярное расстояние, отсчитываемое по любому направлению от нуля (N — северный полюс) до 180° (S — южный полюс); δ — азимутальный угол

осями a, b в направлениях 45 и 135° к оси каландрования (рис. 3, a).

Но из этих результатов не ясно поведение системы ориентированных нанокристаллов, приводящее к закону деформации $\sigma \sim \varepsilon^2$. С одной стороны, возможно формирование структур в виде фибрилл с диаметром одного нанокристалла ~ 17 нм и закруткой (**a**, **b**) вдоль оси фибриллы. Образующиеся фибриллы должны укладываться в плоскости ХОУ. В соответствии с рис. 3 образуется двухзаходная винтовая дислокация с полым ядром (рис. 4, а, б). Реализуется механизм образования пространственных супертвист структур с переменным углом пластинками толщиной менее 10 нм (рис. 4, в) в плоскости уг, которые и формируют вторичные структуры с шагом 0.8 мкм. Формирование пластинчатой супертвист нанофазы подтвержают исследования методами атомно-силовой микроскопии, представленные на рис. 5: на наноуровне это стержни с зеркально-винтовой осью и шагом ~ 60 нм, перпендикулярно $+\sigma$, $-\sigma$, образующие пространственно неоднородные модулированные структуры с шагом 0.8 мкм (рис. 5, 6) и направлением оси преимущественно перпендикулярно действию напряжения.

В критической точке деформации полотна *D* (см. рис. 1) нанокристаллы утоняются так, что флуктуации в такой двумерной системе скорее приведут к образованию в них одиночных дислокаций, как один из примеров перехода Костерлице–Таулесса, и их плавле-



Рис. 4. а — Двухзаходная винтовая дислокация с полым ядром в нанокристаллах с неизменным сегментом по c как следствие термических флуктуаций в пластинах в состоянии mph, соответствующая последней фигуре на вставке рис. 2; δ — возможная двухзаходная винтовая дислокация с изменением длины сегментов в молекулах; ε — эквивалентное представление новой структуры в виде равновесной киральной фазы с симметрией стержней орторомбической симметрии с зеркально-поворотной осью, соответствующая периодичности ~ 60 нм, когда пластина имеет симметрию C_2 [16]

ние будет приостановлено [18]. В данном случае из-за наличия складчатости молекулы вдоль c вероятнее будут образовываться винтовые дислокации, что и подтверждает вид П Φ при $\rho \sim 0$, приведенных на рис. 3, s.

Полученные результаты не являются аналогами исследований крейзов и трещин, которые часто возникают в застеклованных полимерах в области действия закона Гука [19, 20]. Само формирование киральных нанокристаллов меняет характер вязко-упругой дефор-



Рис. 5. Результаты исследований приповерхностного слоя фазы mph методом Semicontact topography атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме сканирования: a — киральная фаза; б — вторичная текстура; $+\sigma$, $-\sigma$ — направление простого растяжения



Рис. 6. Фотоснимки эволюции предварительно совмещенных меток на противоположных поверхностях пластины: а — исходный образец с меткой; б — образец с меткой в равновесном состоянии после деформации 500%; в — образец в равновесном состоянии после деформации 650%

мации: течение становится вихревым, и это ярко иллюстрирует рис. 6, где приведены фотографии эволюции предварительно совмещенных металлических меток на поверхностях пластины при растяжении. На рис. 6 показано положение меток вплоть до 600% деформации, которые остаются совмещенными (рис. 6, d). После 600–650% деформации метки смещаются влево и вправо (рис. 6, d). В такой ситуации напряжение в плоскости *XOY* при Z = 0 равны нулю, что и приводит к появлению кручения нанокристаллов, клубков и вихревого вязкоупругого течения полимера. Другой важный момент образования описанных структур — природа потери прозрачности из-за интенсивного рассеяния на структурах типа изображенных на рис. 3. При разрыве область разрушения предварительно плавится с увеличением локального размера образца в плоскости *ZOY*.

Возможна другая интерпретация образования мутных состояний полимера как следствие образования крейзов и трещин в области деформации по закону Гука, т. е. до ~ 100% деформации. Образование крейзов и трещин конкретно 1,2-СПБ происходит либо после УФ-облучения в течение 180 мин, либо после предварительного охлаждения ниже 200 К до стеклования. На микрофотографии (рис. 7, *a*) показан образец после предварительного на растяжение до деформации ~ 80%. В соответствии с работой [20] образец был предварительно доведен до состояния стеклования погружением в жидкий азот и выдержкой в течение 60 мин, далее испытан на растяжение ~ 50% (рис. 7, *б*).

Исходя из анализа проведенных экспериментов и микрофотографий можно предполагать, что в первом случае идет образование микропор, образующихся при УФ-облучении и приводящих при нагрузке к их развитию и разрыву образца. Это обусловлено затруднением необходимой перестройки структуры полимеров и связано с межмолекулярным сшиванием макромолекул. Во втором случае происходит образование бесконечно длинных микротрещин, направление возникновения которых перпендикулярно направлению σ .

Заключение

Итак, деформация простого растяжения частично-кристаллических полимеров, сопровождающаяся двумеризацией нанокристаллов, приводит к переходу Костерлице-Таулесса и образованию макроскопических структур. Этот процесс не следует отождествлять с другим эффектом — формированием крейзов, возникающих при разрушении застеклованных полимерных материалов. Фактически открыто принципиально новое



Рис. 7. Микрофотографии образцов полимера 1,2-СПБ: а — после предварительного УФ-облучения в течение 180 мин и испытанного на растяжение до деформации ~ 80%; б — застеклованный образец после испытания на растяжение до деформации ~ 50%. На вставках показан масштаб увеличения

состояние, обладающее необычными физико-механическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Академии наук Республики Башкортостан (грант 3.5.2-2011).

Авторы благодарны Р. Р. Гарафутдинову (ИБГ УНЦ РАН) за полезные консультации и помощь в проведении исследований методами атомно-силовой микроскопии.

Список литературы

- 1. Choi D., White J.L. // Polym. Eng. Sci. 2002. 42. P. 1648.
- 2. Poussin L., Bertin Y.A., Parisot J., Brassy C. // Polymer. 1998. **39**. P. 4261.
- 3. *Strobl G.R.* The physics of polymers: Concepts for understanding their structures and behavior. Berlin, 2007.
- 4. Hirsch J.R., Wang P.T. // Texture Microstruct. 1991. 13. P. 101.
- 5. Peterlin A. // J. Mater. Sci. 1971. 6. P. 490.
- 6. Lin L., Argon A.S. // J. Mater. Sci. 1994. 29. P. 294.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т. VII. Теория упругости. М., 1987.
- Чувыров А.Н., Кинзябулатов Р.Р., Лебедев Ю.А. // Докл. РАН. 2011. 437, № 5. С. 659.

- 9. Чувыров А.Н., Кинзябулатов Р.Р., Лебедев Ю.А. // Новые материалы и нанотехнологии. Т. 18. М., 2010.
- 10. *Kocks U.F., Tome C.N., Wenk H.R.* Texture and anisotropy: preferred orientations in polycrystals and their effect. Cambridge, UK, 1998.
- 11. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.; Л., 1952.
- 12. СЗМ Solver PRO. Руководство пользователя. М., 2010.
- 13. Anil K.B., Howard L.S. Handbook of elastomers. N, Y., 2000.
- 14. Natta G., Corradini P. // J. Polymer Sci. 1956. 20. P. 251.
- Chen Y., Yang D., Hu Y., Zhang X. // Cryst. Growth and Design. 2004. 4, N 1. P. 117.
- Современная кристаллография. Т. 1 / Под ред. Б.К. Вайнштейна, А.А. Чернова, Л.А. Шувалова. М., 1979.
- 17. Мазитов Р.М., Чувыров А.Н., Балицкий В.С. // Докл. АН СССР. 1979. **247**, № 6. С. 1475.
- 18. Kosterlitz J.M., Thouless D.J. // J. Phys. 1973. 6. P. 1181.
- Kambou R.P. // J. Polymer Sci. Macromol Rev. 1973. 7. P. 1.
- 20. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984.

Lamellar phases of polymers with unusual physical and mechanical properties

A. R. Khamidullin^{1,a}, A. N. Chuvyrov¹, J. A. Lebedev^{2,b}, V. D. Sitdikov³

¹Bashkir State University, 32 Zaki Validi str., Ufa 450074, Russia.

² Institute of Molecule and Crystal Physics, URC RAS, 71 October ave., Ufa 450074, Russia.

³ Ufa State Aviation Technic University, 12 Karl Marx str., Ufa 450000, Russia.

E-mail: ^{*a}</sup> <i>aidar_kh_r*@*mail.ru*, ^{*b*} *lebedev*@*anrb.ru*.</sup>

The structural transitions in syndyotactic 1,2-polybutadiene subjected to simple uniaxial tension deformation are described. Behavior of folded nanocrystallites with the initial sizes $28 \times 28 \times 17$ nm is of great interest. They undergo at deformation size reduction with thickness from 17 to 10 nm less, whereas their longitudinal dimensions remain practically invariable. Such gradual two-dimensionalization of crystallites leads to their dislocation melting as the intermediate stage of phase transitions predicted by Kosterlits and Tauless. Methods of polar figures and atom-force microscopy showed that screw dislocations are spontaneously born in area of elastic and plastic deformation, which slew the first-order phase transition of melting type, and polymer itself forms a new lamellar spatially non-uniform phase with interesting physical and mechanical properties.

Keywords: semicrystalline polymer, thermoplastic elastomers, syndyotactic 1,2-polybutadiene; «milk phase» (mph), deformation, pole figure. PACS: 62.25.+g.

Received 24 September 2012.

English version: Moscow University Physics Bulletin 3(2013).

Сведения об авторах

- 1. Хамидуллин Айдар Раифович аспирант; e-mail: aidar_kh_r@mail.ru.
- 2. Чувыров Александр Николаевич докт. физ.-мат. наук, профессор.
- 3. Лебедев Юрий Анатольевич канд. физ. мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (347) 235-72-42, e-mail: lebedev@anrb.ru.
- 4. Ситдиков Виль Даянович канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (347) 273-79-77, e-mail: svil@mail.rb.ru.