

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ  
И МАТЕРИАЛЫ

УДК 541.6+539.189.2

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКОЛ  
МЕТОДАМИ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ  
И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СОРБЦИЯ CO<sub>2</sub>

© 2019 г. В. П. Шантарович<sup>а</sup>, \*, В. Г. Бекешев<sup>а</sup>, М. В. Бермешев<sup>б</sup>, Д. А. Алентьев<sup>б</sup>,  
В. В. Густов<sup>а</sup>, Э. В. Белоусова<sup>а</sup>, И. Б. Кевдина<sup>а</sup>, Ю. А. Новиков<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4, Россия

<sup>б</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 29, Россия

<sup>с</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, д. 38, Россия

\*E-mail: shant@center.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 15.01.2019 г.

После доработки 25.02.2019 г.

Принята к публикации 28.02.2018 г.

В работе на основе данных аннигиляции позитронов (PALS) и низкотемпературной сорбции газов (LTGS), в частности CO<sub>2</sub>, обсуждается характер распределения по размерам микропор в ряде аморфных полимерных стеклах (мембранных материалах и сорбентах). Метод LTGS (CO<sub>2</sub>) в сочетании с математической обработкой по теории функционала плотности (DFT) дает для полимеров типа PIM-1 с собственной микропористостью мультимодальное по характеру распределение микропор по размерам в интервале эффективных диаметров 0.5–1.5 нм. В предположении мультимодальности удовлетворительно обрабатываются также позитронные данные (распределения событий испускания аннигиляционного излучения по времени). Результаты обсуждаются в терминах представлений о “локальной жесткости” рассматриваемых материалов.

*Ключевые слова:* позитрон, позитроний, аннигиляция, сорбция, полимеры, мембраны, микропоры

DOI: 10.1134/S0023119319040120

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование распределения по размерам нанопор в аморфных стеклообразных системах (мембранных полимерных материалах и сорбентах) представляет собой достаточно сложную задачу. Вместе с тем, этот вопрос принципиально важен, так как пористость в интервале размеров от долей до нескольких нанометров (микропоры – нижняя граница мезопор) определяет мембранные (проницаемость, селективность) и сорбционные свойства материалов, пригодные для решения многих задач химии и экологии.

Метод изучения распределений аннигиляционного излучения позитронов по времени (PALS) весьма широко используется для подобных исследований [1–3]. Недавно показана эффективность сопоставления позитронных и сорбционных данных при изучении микропор в полимерных материалах [4]. Исследовались как микропоры, так и мезопоры, причем основное внимание было уделено исследованиям с низкотемпературной сорбцией азота и обработке экспериментальных данных по методам Хорвата–Кавазое (НК) [5] и Сайто–Фо-

лей (SF) [6, 7] для микропор и по методу Барретт–Джойнер–Халенда (ВЖН) [8] для мезопор. В данной работе основное внимание уделено микропорам, их исследованию методом сорбции CO<sub>2</sub> и обработке данных методом теории функционала плотности (DFT) [9, 10]. Продолжена также традиция сопоставления полученных данных с результатами применения метода аннигиляции позитронов [1, 4, 11–13] и данными квантово-химического моделирования [6, 14, 15]. Рассматриваемую проблему мы иллюстрируем на примере полимеров с внутренней пористостью PIM-1 [15] и одного из аддиционных полинорборненов: поли(5-экзо-триметилсилилнорборнен-2); обозначение ехо-PNBSi [13].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Аннигиляционный спектрометр времени жизни позитронов (PALS).** Детали позитронных экспериментов и особенности методики описаны в литературе [2–4]. Использовался аннигиляционный спектрометр EG&G ORTEC (USA) с радиоактив-

**Таблица 1.** Аннигиляционные характеристики ( $\tau_3$ ,  $\tau_4$ ;  $I_3$ ,  $I_4$ ) некоторых полимерных мембранных материалов (в атмосфере азота) и их проницаемость по кислороду  $P(O_2)$ 

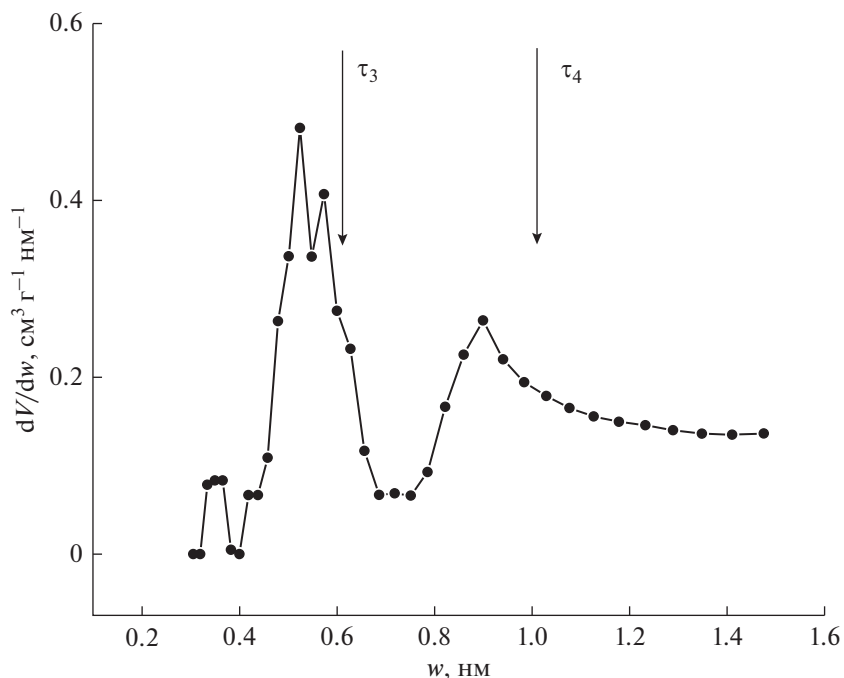
Полимер	$\tau_3$ , нс $I_3$ , %	$\tau_4$ , нс $I_4$ , %	$w_3$ , нм	$w_4$ , нм	$P(O_2)$ , Баррер
PIM-1	$1.80 \pm 0.36$ $5.77 \pm 0.71$	$7.09 \pm 0.19$ $17.25 \pm 0.65$	0.60	1.15	584–1610*
AF-2400	$1.82 \pm 0.33$ $2.60 \pm 0.30$	$8.04 \pm 0.13$ $13.7 \pm 0.25$	0.60	1.22	2400
AF-1600	$1.10 \pm 0.10$ $2.44 \pm 0.80$	$5.29 \pm 0.05$ $14.59 \pm 0.16$	0.40	1.00	600
PTMSP	$2.68 \pm 0.45$ $4.37 \pm 0.48$	$11.80 \pm 0.22$ $33.8 \pm 0.63$	0.69	1.47	5000
Exo-PNBSi (Ni)	$2.58 \pm 0.18$ $13.29 \pm 1.15$	$7.02 \pm 0.13$ $37.92 \pm 1.37$	0.68	1.15	1100–1300*

\* Эффект обработки мембраны этанолом [32].

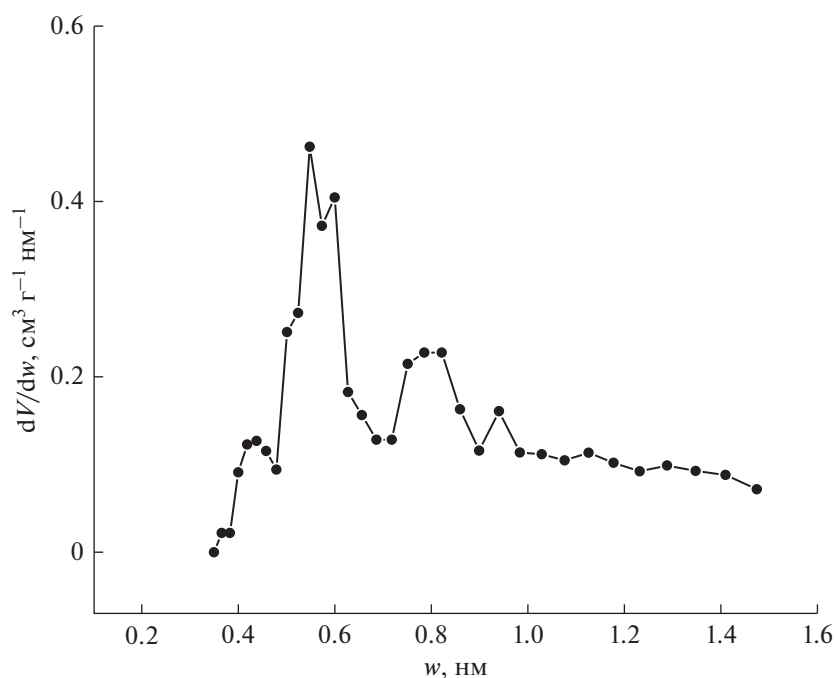
ным источником позитронов  $^{44}\text{Ti}$ , являющийся удобной альтернативой известному изотопу  $^{22}\text{Na}$ , и буферным устройством ORTEC-TRUMP-PCI-2K. Преимущество титанового источника состояло в большей, по сравнению со случаем  $^{22}\text{Na}$ , средней энергией рождающихся позитронов, что позволяло использовать более толстое, герметизирующее источник, покрытие. Разрешающая способность спектрометра (полная ширина кривой мгновенных совпадений гамма-квантов от радиоактивного источника  $^{60}\text{Co}$  на полувысоте FWHM) составляла 300 пс. Протяженность диапазона измерений времен жизни позитронов составляла 100 нс при цене одного канала 0.05 или 0.1 нс/канал. Суммарная по каналам статистика событий аннигиляции (совпадений ядерного и одного из аннигиляционных квантов) в одном эксперименте составляла  $10^6$ . Результат измерений (времена жизни в распределении событий аннигиляции и их интенсивности) определяли как средние по результатам нескольких экспериментов. Для математической обработки использовали известную программу RATFIT [3]. При этом четырехкомпонентное фитирование (две долгоживущие орто-позитрониевые компоненты  $\tau_3$ ,  $I_3$  и  $\tau_4$ ,  $I_4$ ), как и по программе LT 9.0, давало вполне удовлетворительное описание. Времена жизни орто-позитрония в исследуемом веществе использовались

для определения эффективного размера нанопор ( $\omega_3$ ,  $\omega_4$ ) [3].

**Низкотемпературная сорбция паров  $\text{CO}_2$  (LTGS).** Низкотемпературная сорбция паров газов широко используется для исследования пористости материалов, для получения распределения пор по размерам (PSD) [16, 17]. Традиционно PSD вычисляется из изотерм адсорбции (десорбции) азота ( $\text{N}_2$ ) при температуре 77.4 К. Известно, однако, что при такой низкой температуре диффузия азота в микропоры крайне замедлена. При этом диффузионные ограничения могут влиять на адсорбцию в ультрамикропорах (ширины  $\omega$  меньше 7 Å). Для пористых углей, например, содержащих широкий набор микропор, корректное исследование PSD может потребовать очень длительных измерений. Установлено, что такие трудности преодолимы путем исследований адсорбции  $\text{CO}_2$  при 273.15 К (0°C) [16, 18]. Давление насыщенных паров  $\text{CO}_2$  при нулевой температуре ( $P_0$ ) очень высоко (26141 торр). Поэтому низкие относительные давления  $P/P_0$ , необходимые для анализа микропор, достижимы при умеренных абсолютных значениях давления (1–760 торр). При этом молекулы  $\text{CO}_2$  легче достигают микропор, чем  $\text{N}_2$  при 77.4 К, хотя размеры молекул практически совпадают. Таким образом, измерения могут быть выполнены без повышенных требований к



**Рис. 1.** Распределение пор по размерам (PSD), полученное для PIM-1 сорбционным методом с обработкой по теории функционала плотности NLDFT. Вертикальные стрелки  $\tau_3$  и  $\tau_4$  указывают положения максимумов в распределении пор по размерам  $w$  по позитронным данным (табл. 1).



**Рис. 2.** Распределение микропор по размерам (PSD), полученное для PIM-1 сорбционным методом с обработкой по методу Монте-Карло.

вакуумному оборудованию и за менее продолжительное время, чем в случае  $N_2$ . В наших измерениях использовалась установка NOVA Series 1200e

Quantachrome (USA) с интервалом относительных давлений по азоту  $P/P_0 = 10^{-3}$ –0.98. Интересно отметить, что при работе с азотом на пористых углях

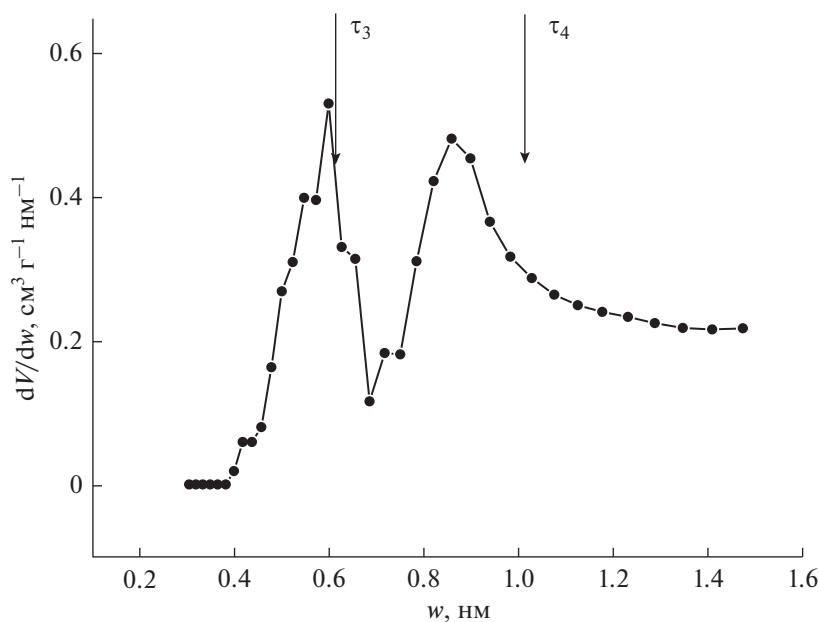


Рис. 3. PSD, полученное для ехо-PNBSi сорбционным методом с обработкой по NLDFT.

адсорбция в микропорах идет уже при  $P/P_0 = 10^{-6}$  и составляет 20% от общего количества, в то время как при работе с  $\text{CO}_2$  адсорбция начинается лишь при  $P/P_0 = 10^{-4}$ , что соответствует абсолютному давлению 1 торр [19, 20]. В наших экспериментах с  $\text{CO}_2$  доступный диапазон значений  $P/P_0$  составлял  $3 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-2}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В табл. 1 приведены данные PALS для ряда исследованных нами мембранных полимерных материалов и их проницаемость по кислороду  $P(\text{O}_2)$ . На рис. 1–3 представлены также полученные нами распределения микропор по размерам (PSD), то есть величины объема пор  $V$  данной ширины  $w$  ( $dV/dw$  [ $\text{cm}^3/(\text{nm g})^{-1}$ ]) для PIM-1 и ехо-PNB Si, соответственно. Причем для PIM-1 даны результаты, полученные из обработки экспериментальных данных как по методу нелокальной теории функционала плотности (NLDFT), так и по методу Монте-Карло (GCMC). Вертикальные стрелки на рисунках показывают ширины пор  $w$ , соответствующие измеренным методом PALS значениям времен жизни орто-позитрония  $\tau_3$  и  $\tau_4$  в порах данного размера. Времена жизни  $\tau$  получены в результате четырехкомпонентной обработки распределений по времени аннигиляционного излу-

чения (PALS) по программе PATFIT [3]. Первые компоненты, связанные с аннигиляцией синглетного позитрония и позитронов, не образовавших орто-позитроний, в обсуждении не рассматривались.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При описании сорбционных экспериментов отмечалось, что в настоящее время сорбция  $\text{CO}_2$  представляет собой эффективный, а на установках с не слишком глубоким вакуумом ( $P/P_0 > 10^{-5}$ ) – единственный, если не считать позитронного метода, способ исследования распределения микропор по размерам [16, 18]. Однако опробован он в основном на пористых углях. Метод базируется на квантово-химических расчетах. Суть подхода заключается в построении теоретических изотерм сорбции для различных пар микропористый адсорбент–адсорбат. Расчеты проводятся с помощью методов GCMC или NLDFT. Оба метода используют фундаментальные молекулярные параметры, характеризующие взаимодействие газ–газ и газ–твердое тело в адсорбционной системе. Затем экспериментальные изотермы сорбции описываются набором теоретических изотерм, что позволяет получить распределение пор по размерам. Поскольку MC и DFT методы широко применялись для описания микро- и мезопористых углей,

силикагелей и цеолитов, в программе обработки [6] уже заложена информация о таких системах как азот–углерод, аргон–углерод, азот–силикагель, аргон–силикагель, полученные этими методами. Однако применение к полимерным мембранным материалам описано, по нашим данным, лишь в работах Вебера [21] и Эльмехальми [22]. Примечательно, что для полимера с внутренней пористостью PIM-1 оба эти авторы получили бимодальные по характеру распределения микропор по размерам, используя как GCMC, так и NLDFT методы. Такие же результаты получены и в данной работе (рис. 1–3). Наличие двух *орто*-позитрониевых компонент  $\tau_3$  и  $\tau_4$  в позитронных данных также говорит о выделенных значениях ширин микропор  $w_3$  и  $w_4$ , то есть о сложном характере распределения микропор по размерам (табл. 1). Однозначность такого заключения обсуждалась ранее в ряде работ (см., например, [11, 12, 23, 24]). На основании результатов обработки генерированных распределений времен жизни позитронов (позитрония) относительно аннигиляции по программам PATFIT, CONTIN, MELT, LT 9.0 анализировались трудности в разделении бимодального и широкого унимодального распределений. При этом молекулярное моделирование, например, для случая перфторированных полимеров AF1600 и AF2400 [24, 25] давало асимметричные распределения, более близкие по форме к бимодальным. В то же время, моделирование применительно к ряду Si-замещенных аддиционных полинорборненов и политрициклононенов приводило к широким распределениям, более близким к унимодальным [26]. В этих условиях получение мультимодальных распределений микропор из сорбционных экспериментов путем обработки MC и DFT методами представляет существенный интерес.

Возникает вопрос, откуда же в стеклообразной, аморфной матрице полимера может возникнуть мультимодальность? Для ответа на этот вопрос можно вспомнить представление о локальной жесткости полимерных цепей, развитое в ряде работ [25, 27, 28]. Высказывалось предположение, что величина свободного объема в полимерах должна быть связана с жесткостью полимерных цепей. Хофманн с сотрудниками [25] опубликовали данные по молекулярному моделированию распределений PSD для полимера поли(триметилсил-ил)-1-пропин (PTMSP)  $T_g > 290^\circ\text{C}$ . Здесь жесткость связывается с присутствием в боковой цепи объемных силильных групп  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Такую же роль играют группы  $-\text{CF}_3$  в боковых цепях перфторированных полимеров (аморфных тефлонов) [24]. Жесткость полимерной структуры

как причина больших свободных объемов и удельной поверхности упоминалась Баддом [28] применительно к полимеру с внутренней пористостью PIM-1, исследуемому также в данной работе (табл. 1, рис. 1, 2). Как известно, в этом полимере мало единичных связей, относительно которых может осуществляться вращение фрагментов. Лишь через значительные интервалы в остове полимерной цепи имеются центры вращения (“спиро-центры”), представляющие собой тетрагональный атом углерода, принадлежащий двум кольцам. В результате в процессе синтеза полимера и приципитации из раствора получается жесткая напряженная структура, содержащая большой свободный объем (микропористая структура). О связи свободного объема с локальной жесткостью говорит также его корреляция с данными радиотермолюминесценции (TSL) [27].

Сверхсшитые полистиролы представляют собой другой класс полимерных материалов высокой локальной жесткости и, следовательно, пористости [29, 30]. Они получались путем введения большого количества “мостиков” между сильно сольватированными цепями набухшего в растворе полистирола. Жесткая, напряженная структура получалась при высушивании набухшей системы. Причем достигалась удельная поверхность 1000–1800 м<sup>2</sup>/г, а удельный объем пор составлял 0.3–0.5 см<sup>3</sup>/г. В зависимости от сшивающего агента они получили обозначение LPSE, CPSX, CPSE [2, 29].

Впервые количественно вопрос о локальной жесткости был рассмотрен на основании методов квантовой химии с использованием так называемых “констант силового поля” на примере уже упоминавшихся аморфных тефлонов AF1600 (температура стеклования  $T_g = 160^\circ\text{C}$ ) и AF2400 ( $T_g = 240^\circ\text{C}$ ) – сополимеров тетрафторэтилена (TFE) и перфтордиоксиолана (PFD) [13] (табл. 1). Сополимеры содержали разное количество связей, соответствующих указанным компонентам:  $(\text{PFD})_n(\text{TFE})_{1-n}$ ,  $n = 0.65$  и  $n = 0.83$ . Авторы [13] рассматривали различные модели полимерных цепей, состоящих из 10 элементарных звеньев, и установили существование *двух пространственных изомеров* с разницей между локальными минимумами энергии 10.8 кДж/мол. Кинетическая жесткость была определена в естественных вибрационных координатах для фрагментов цепей PFD–PFD и PFD–TFE–PFD и связывалась в [13] с константой силового поля, которая была найдена как вторая производная потенциальной энергии  $U$  модельного фрагмента по углу  $\phi$  между плоскостями фрагментов. Для AF2400 (вещество

(1)) и AF1600 (2), отличающихся разными долями фрагментов, было найдено, что  $U_1'' > U_2''$ , что означает, что жесткость AF2400 больше, чем жесткость AF1600, так же как и ожидаемая величина элементарных свободных объемов.

Размер полостей авторы [13] взяли из позитронных данных [31] и, действительно, получили ожидаемое согласие, т. к.  $R_4$  (AF2400)  $>$   $R_4$  (AF1600) (см. табл. 1). Заметим, однако, что при определении радиуса полостей авторы [13] использовали лишь одну позитрониевую компоненту  $\tau_4$ . На самом же деле их две ( $\tau_4, \tau_3$ ), как показано в табл. 1 и на рис. 1, 3. В данной работе мы предлагаем считать, что двум пространственным изомерам соответствуют две группы микропор, отличающиеся по эффективным размерам  $\omega$  (примерно 0.6 нм и 1 нм). Детальное сопоставление данных PALS и LTGS методов предполагает также сравнение интенсивностей (площадей) сорбционных пиков и интенсивностей позитрониевых компонент  $I_3, I_4$ . Очевидно, что в исследованных материалах интенсивности вторых сорбционных пиков, как и интенсивности  $I_4$  преобладают. Однако при количественном сравнении интенсивностей для различных веществ следует учитывать возможность локализации части атомов позитрония в закрытых порах.

## ВЫВОДЫ

С использованием комбинации методов низкотемпературной сорбции газов ( $\text{CO}_2$ ) и аннигиляции позитронов изучены распределения пор по размерам в ряде полимерных стекол мембранных материалов для газоразделения. В сорбционных экспериментах обработка изотерм сорбции велась с использованием теории функционала плотности и метода Монте Карло, а распределения во времени аннигиляционного излучения описывались набором дискретных экспонент. Полученные данные в совокупности с недавно опубликованными результатами других авторов, указывают на отклонения от унимодальности в характере найденных распределений микропор по размерам. Такой вывод для полимерных стекол обсуждается в рамках теоретических представлений о локальной жесткости (своеобразной неоднородности) высокопроницаемых полимерных материалов. Эксперименты предполагается продолжить как информативные для выяснения природы проницаемости и теоретических подходов к описанию пористости.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема 45.12, 0082-2014 0008, № АААА-А17-117040310008-5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rudel M., Krause J., Ratzke K., Faupel M., Yampolskii Yu., Shantarovich V., Dlubek G. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. P. 788.
2. Shantarovich V.P. // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2008. V. 46. P. 2485.
3. Weber M.H. and Lynn K.G. // *Positron Porosimetry*. In: *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry* / Eds. Jean Y.C., Mallon P.E., Schrader D.M. New Jersey—London—Singapore—Hong Kong: World Scientific 2003. P. 167.
4. Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Кевдина И.Б., Ямпольский Ю.П., Бермешев М.В., Белов Н.А. // *Химия высоких энергий* 2018. Т. 52. № 4. С. 275.
5. Horwath G., Kawazoe R. // *J. Chemical Engineering of Japan*. 1983. V. 16. № 6. P. 373.
6. NOVWIN2 V. 2. 1. Operating Manual/Quantachrome Instruments. 2004.
7. Saito A., Foley H.C. // *AIChE J.* 1991. V. 37. № 3. P. 429.
8. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 373.
9. Вячеславов А.С., Ефремова М. // *Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов* // МГУ, Методическая разработка, 2011. С. 25.
10. Стародубов С.С., Нечаев И.В., Введенский А.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 296.
11. Dlubek G., Eichler S., // *Phys. Stat. Sol. A*. 1998. V. 168. P. 333.
12. Zaleski R., Stefaniak W., Maciejewska M., Goworek J. // *J. Porous Matter*. 2009. V. 16. P. 91.
13. Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Bermesheva E.V., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Yampolskii Yu.P., Finkelshtein E.S. // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2018. V. 56. P. 1234.
14. Токарев А.В., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П. // *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2007. Т. 49. С. 1510.
15. Budd P.M., McKeown N.B., Fritsch D., Yampolskii Yu., Shantarovich V. / In: *Membrane Gas Separation*. Edited by Yurii Yampolskii and Benny Freeman. 2010. P. 29–56.
16. Quantachrome Instruments. Technical Notes 35. Micropore Size Analysis of Porous Carbons Using  $\text{CO}_2$  Adsorption at 273.15 K (0°C).
17. Gun'ko V.M., Lebeda R., Skubishevskaya-Zieba J., Gawdzik B., Charnas B. // *Applied Surface Science* 2005. V. 252. P. 612.
18. Garcia-Martinez J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. In: *Characterization of Porous Solids*. V. Eds.: Unger K.K., Kreysa G., Baselt J.P. Elsevier. Amsterdam. 2000. P. 485–494.
19. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K.J., et al. // *Science* 2011. V. 332. P. 1537.
20. Thommes M., Cychosz K.A., Neimark A.V. // *Advanced Physical Adsorption Characteristics of Nanoporous Carbons*. In: *Novel Carbon Adsorbents*. Ed.: J.M.D. Tascon. Elsevier. Amsterdam. 2012. Ch. 4. P. 107–145.
21. Weber J., Najyng Du, Guiver M.D. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 1763.

22. *Elmehalmey W.A., Azzam R.A., Hassan Y.S., Alkordi M.H., Madkour T.M.* // ACS OMEGA 2018. V. 3. P. 2757.
23. *Dlubek G., Eichler S., Hubner Ch., Nagel Ch.* // Phys. Stat. Sol. A. 1999. V. 174. P. 313.
24. *Rudel M., Krauze J., Ratzke K., Faupel F., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P.* // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 788.
25. *Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lebret A., Heuchel M., Yampolskii Yu.P.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 8528.
26. *Mazo M., Balabaev N., Alentiev A., Yampolskii Yu.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 4. P. 1398.
27. *Шантарович В.П., Густов В.В., Белоусова Э.В., Полякова А.В., Бекешев В.Г., Кевдина И.Б.* // Хим. Физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 80.
28. *Badd P.M., Msaib K.J., Tattershall C.S., et al.* // J. Membr. Sci. 2005. V. 251. P. 263.
29. *Shantarovich V.P., Suzuki T., He C., Davankov V.A., Pastukhov A.V., Tsurupa M.P., et al.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 9723.
30. *Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Krasil'nikova O.K., et al.* // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 618. P. 92.
31. *Shantarovich V.P., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // Macromolecules. 2000. V. 35. P. 9723.