ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 1, с. 81–87

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

УДК 541.6+539.189.2

МИКРОПОРИСТОСТЬ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ ПО ПОЗИТРОННЫМ И СОРБЦИОННЫМ ДАННЫМ

© 2021 г. В. П. Шантарович[a], *, В. Г. Бекешев[a], И. Б. Кевдина[a], М. В. Бермешев[b], А. И. Возняк[b]

[a] Исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

[b] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 04.07.2020 г.
После доработки 26.08.2020 г.
Принята к публикации 02.09.2020 г.

В работе на основе данных аннигиляции позитронов (PALS) и низкотемпературной сорбции газов (LTGS, CO_2) обсуждается вопрос о характере распределения микропор по размерам в ряде полинорборненов с различными замещающими группами в боковой цепи. Представления о локальной жесткости высокопроницаемых стеклообразных полимеров предполагают их микрогетерогенность. При этом вполне возможными представляются бимодальные по характеру распределения, хотя унимодальные случаи тоже нельзя исключить. Позитронные данные соответствуют этим представлениям и коррелируют с проницаемостью. В то же время, при сравнении позитронных и сорбционных данных по пористости найдены случаи расхождения, объясняемые либо ограниченной подвижностью атома позитрония, либо неточностью описания сорбционной кривой по теории функционала плотности (NLDFT) и методом Монте-Карло (GCMC).

Ключевые слова: позитрон, позитроний, микропоры, низкотемпературная сорбция газа, полимеры

DOI: 10.31857/S0023119321010113

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 (удельная поверхность) свойства материалов, пригодных 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 нанопор в полимерных материалах [4]. Исследовались как микропоры (ширины ниже 2 нм), так и мезопоры (ниже 50 нм), причем основное внимание было уделено исследованиям с низкотемпературной сорбцией азота и обработке экспериментальных данных по методам Хорвата–Кавазое (HK) [5] и Саито–Фолей (SF) [6, 7] для микропор и по методу Барретт–Джойнер–Халенда (BJH) [8–10] для мезопор. В данной работе, как и в недавно опубликованной [11], основное внимание уделено микропорам, их исследованию методом PALS и методом низкотемпературной сорбции CO_2, обработке изотерм сорбции с использованием теории функционала плотности (NLDFT) [6, 9] и Монте-Карло (GCMC) [6]. При этом впервые для одной группы аморфных полимерных стекол (полинорборнены), не содержащих в составе молекул электроотрицательных групп- ингибиторов образования позитрония ($-NO_2$, –Hal, =O), наблюдаются характеристики аннигиляционного излучения, соответствующие как случаям унимодального, так и бимодального распределения микропор по размерам.

ИССЛЕДОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В работе получены аннигиляционные и сорбционные характеристики ряда полинорборненов (табл. 1, 2). Замещенные полинорборнены весьма перспективны для создания газоразделительных мембранных материалов [12].

Общее представление об их структуре дает рис. 1, а более подробная информация содержится в [12] для AW-50, в [13, 14] для PVNB и в [15] для H-PVNB, O-PVNB, Cp-PVNB и S-PVNB.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аннигиляционный спектрометр времени жизни позитронов (PALS). Детали позитронных экспериментов и особенности методики описаны в лите-

Таблица 1. Проницаемость по кислороду $P(O_2)$, аннигиляционные характеристики и вычисленные по ним эффективные радиусы пор (R_3, R_4) полинорборненов, показанных на рис. 1

Полимер	$P(O_2)$, Баррер	τ_3, нс	I_3, %	R_3, Å	τ_4, нс	I_4, %	R_4, Å
PVNB	48.3	2.27 ± 0.18	15.48 ± 2.96	3.10	4.33 ± 0.14	24.92 ± 2.75	4.5
PENB	80	2.68 ± 0.11	23.77 ± 2.04	3.45	5.28 ± 0.25	14.51 ± 2.18	5.0
AW-38 (H-PVNB)	72	2.06 ± 0.15	11.88 ± 1.27	3.00	4.49 ± 0.12	18.64 ± 1.47	4.57
DZ-29 (Cp-PVNB)	70	2.08 ± 0.14	14.82 ± 1.61	3.00	4.32 ± 0.12	21.31 ± 1.82	4.5
AW-45 (S-PVNB)	1.3	2.23 ± 0.01	24.99 ± 0.15	3.10	–	–	–
AW-58 (O-PVNB)	7.6	2.38 ± 0.02	10.06 ± 0.09	3.20	–	–	–
AW-50 Octyl NB	16.8	2.64 ± 0.01	30.63 ± 0.14	3.45	–	–	–

Таблица 2. Характеристики микропор образцов AW-45 и PENB по сорбционным данным. V_t – полный объем адсорбированного газа при $P/P_o = 0.0288$ (753 мм рт.ст.), V_{mic}, d, S – объем, диаметр и площадь микропор, расчитанные по методам NLDFT и Монте-Карло. P_o – давление насыщенных паров CO_2 при 273 K

Образец	V_t, см^3/г	Микропоры					
		NLDFT			MC		
		d, нм	V_{mic}, см^3/г	S, м^2/г	d, нм	V_{mic}, см^3/г	S, м^2/г
AW-45	5.9	0.55 0.82	0.018	52	0.60 0.82	0.025	62
PENB	14.9	0.55 0.86	0.066	173	0.60 0.82	0.071	174

ратуре [2–4]. Использовался аннигиляционный спектрометр EG&G ORTEC (USA) с радиоактивным источником позитронов ^{44}Ti, являющийся удобной альтернативой известному изотопу ^{22}Na, и буферным устройством ORTEC-TRUMP-PCI-2K. Преимущество титанового источника состояло в большей, по сравнению со случаем ^{22}Na, средней энергией рождающихся позитронов, что позволяло использовать более толстое герметизирующее покрытие источника. Разрешающая способность спектрометра (FWHM), полная ширина на полувысоте кривой мгновенных совпадений гамма-квантов от радиоактивного источника ^{60}Co, 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 PATFIT [3]. При этом четырехкомпонентное фитирование (две долгоживущие *орто*-позитрониевые компоненты τ_3, I_3 и τ_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 ($d_3 = 2R_3$, $d_4 = 2R_4$) [3]. Важно отметить, что в табл. 1 имеются случаи, когда удовлетворительное описание достигается при использовании трех компонент (одна *орто*-позитрониевая компонента τ_3, I_3). Это соответствует унимодальному распределению микропор по размерам.

Низкотемпературная сорбция паров CO_2 (LTGS). Низкотемпературная сорбция паров газов широко используется для исследования пористости материалов, для получения распределения пор по размерам (PSD) [16, 18]. Традиционно PSD вычисляется из изотерм адсорбции (десорбции) азота (N_2) при температуре 77.4 K. Известно, однако, что при такой низкой температуре диффузия азота в микропоры крайне замедлена. При этом диффузионные ограничения могут влиять на адсорбцию в ультрамикропорах (ширины пор 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 CO_2 при 273.15 K (0°C) [16, 18]. Давление насыщенных паров 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 абсолют-

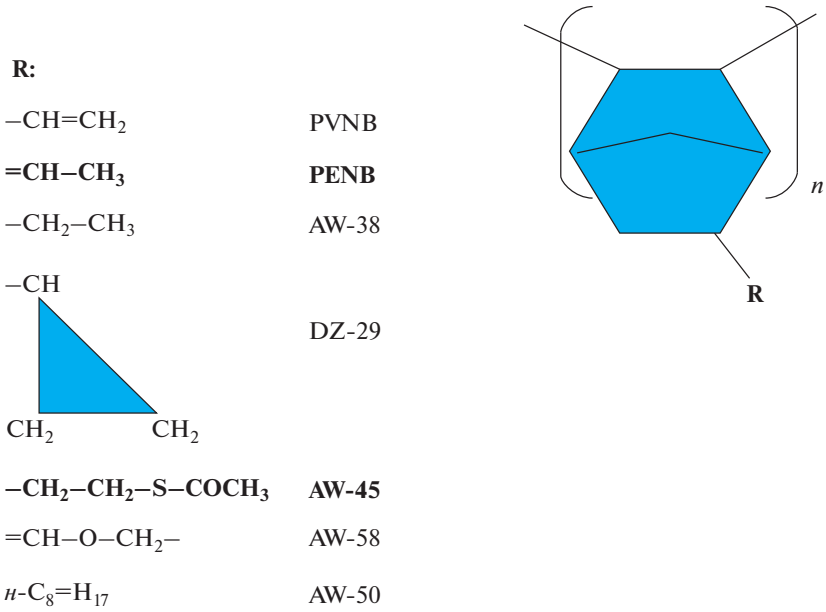

Рис. 1. Исследованные полинорборнены с различными заместителями R. Выделены два материала, исследованные обоими методами (позитронным и сорбционным).

ных значениях давления (1–760 торр). При этом молекулы CO_2 легче достигают микропор, чем N_2 при 77.4 K, хотя размеры молекул практически совпадают. Таким образом, измерения могут быть выполнены без повышенных требований к 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 $P/P_0 = 0.005–0.999$. Интересно отметить, что при работе с азотом на пористых углях адсорбция в микропорах идет уже при $P/P_0 = 10^{-6}$ и составляет 20% от общего количества, в то время как при работе с CO_2 адсорбция начинается лишь при $P/P_0 = 10^{-4}$, что соответствует абсолютному давлению 1 торр [19, 20]. В наших экспериментах с 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 τ_3, I_3 и τ_4, I_4, вычисленные радиусы микропор R_3, R_4 (в представлении поры в виде сферически симметричной потенциальной ямы) и значения проницаемости по кислороду $P(O_2)$ для исследованных нами полинорборненов (рис. 1). Исследования проводились в атмосфере азота, что исключало возможность взаимодействия (укорочение времени жизни) атома позитрония в поре кислородом воздуха. По времени жизни позитрония с использованием формулы Тао оценивался эффективный размер поры [1, 2]. На рис. 2а, 2б, 3а, 3б представлены также полученные нами распределения микропор по размерам (PSD), то есть величины объема пор V данной ширины d в единицах [см^3(нм г)$^{-1}$], для образцов поливинилнорборнена (S-PVNB) и полиэтилнорборнена (PENB) соответственно. Здесь же показаны кривые кумулятивного свободного объема пор. Примечательно, что распределения бимодальные, и к распределению такого типа приводит использование двух методов обработки сорбционных данных NLDFT и Монте-Карло. В то же время, по позитронным данным имеются случаи, когда для удовлетворительного фитирования распадной кривой (“фит” на уровне 1.10) вторая позитрониевая компонента не требуется. Например, для полиоктилнорборнена две позитрониевые компоненты выглядят следующим образом: $\tau_3 = 2.48 \pm 0.05$ нс, $I_3 = 29.57 \pm \pm 0.95\%$; $\tau_4 = 5.32 \pm 1.07$ нс, $I_4 = 1.94 \pm 1.06\%$, то есть интенсивность второй компоненты I_4 мала и ее неопределенность очень велика.

Таблица 2 характеризует микропоры по сорбционным данным. Для обсуждения важен полный объем микропор V_{mic}, оцениваемый из кумулятивных кривых, и форма этих кривых.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При описании сорбционных экспериментов отмечалось, что в настоящее время сорбция 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 [16–20]. Однако опробован он в основном на пористых углях. Метод базируется на квантовохимических расчетах. Суть подхода заключается в построении теоретических изотерм сорбции для раз-

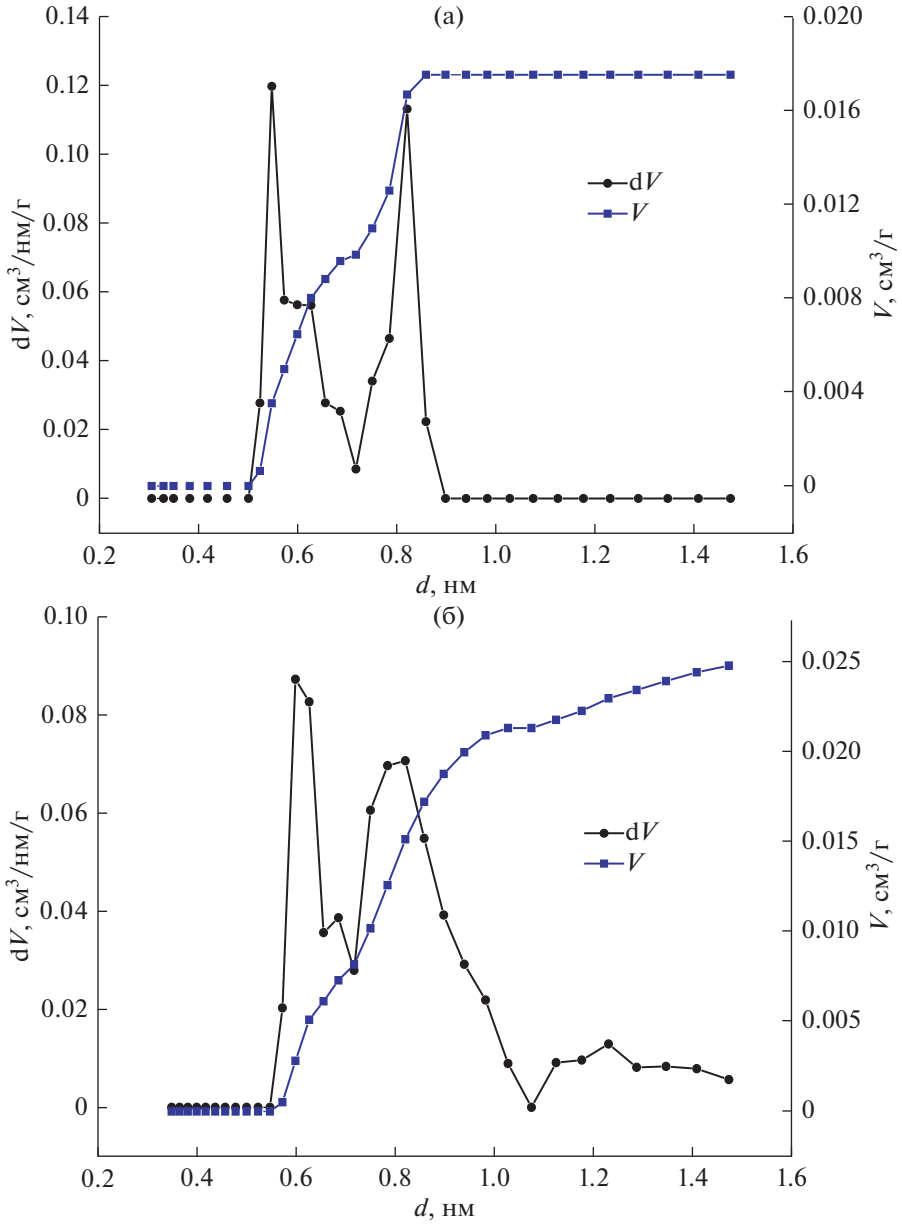

Рис. 2. (а) Распределение пор по размерам, полученное методом сорбции CO_2 и обработкой по теории функционала плотности (NLDFT) а также кривая кумулятивного свободного объема микропор для образца поливинилнорборнена (S-PVNB или AW-45). (б) Распределение пор по размерам, полученное методом сорбции CO_2 и обработкой по методу Монте-Карло (GCMC) а также кривая кумулятивного свободного объема микропор для образца поливинилнорборнена (S-PVNB или AW-45).

личных 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 описывают 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, полученная 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 автора получили бимодальные по характеру распределения микропор по размерам, используя как GCMC, так и NLDFT методы. Такие же результаты получены нами в работе [11] и для некоторых образ-

цов в табл. 1. Наличие двух *орто*-позитрониевых компонент τ_3 и τ_4 (R_3, R_4) в позитронных данных также говорит о выделенных значениях ширин микропор $d_3 = 2R_3$ и $d_4 = 2R_4$, то есть о сложном характере распределения микропор по размерам (табл. 1). Однозначность такого заключения обсуждалась ранее в ряде работ (см., например, [23–31]). 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 [30] 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. 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 [32, 33]. Высказывалось предположение, что величина свободного объема в полимерах должна быть связана с жесткостью полимерных цепей. Хофманн с сотрудниками [30] опубликовали данные по молекулярному моделированию распределений PSD для полимера поли(триметилсилил)-1-пропин (PTSP, $T_g > 290°C$). Здесь жесткость связывается с присутствием в боковой цепи объемных силильных групп $-Si(CH_3)_3$. Такую же роль играют группы $-CF_3$ в боковых цепях перфторированных полимеров (аморфных тефлонов). Жесткость полимерной структуры как причина больших свободных объемов и удельной поверхности упоминалась Баддом [33] применительно к полимеру с внутренней пористостью PIM-1. 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 преципитации 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 (РТЛ) [32].

Сверхсшитые полистиролы представляют собой другой класс полимерных материалов высокой локальной жесткости и, следовательно, пористости [34, 35]. 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 $м^2/г$, а удельный объем пор составлял 0.3–0.5 $см^3/г$. В зависимости от сшивающего агента они получили обозначение LPSE, CPSX, CPSE [2, 34, 35].

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 $T_g = 160°C$) и AF2400 ($T_g = 240°C$) – сополимеров тетрафторэтилена (TFE) и перфтордиоксолана (PFD) [2].

Таким образом, в достаточно проницаемых стеклообразных полимерах следует ожидать мультимодальное распределение микропор по размерам. Именно это и наблюдается в табл. 1 по позитронным данным. Наиболее проницаемые материалы PVNB, PENB, H-PVNB имеют две *орто*-позитрониевые компоненты τ_3, I_3 и τ_4, I_4, что говорит о бимодальном распределении микропор по размерам со средними ширинами микропор $d_3 \approx 0.6$ нм и $d_4 = 0.9–1.0$ нм. Примерно этим же значениям соответствуют ширины микропор по сорбционным данным. Проблема состоит, однако, в том, что для остальных (мало проницаемых) норборненов в табл. 1 распределения унимодальны (одна *орто*-позитрониевая компонента τ_3, I_3), а сорбционные измерения приводят к бимодальным распределениям (например, рис. 2, 3). Это противоречие имеет два объяснения. Первое состоит просто в предположении, что описание сорбционной кривой в рамках теорий GCMC и MLDFT набором стандартных изотерм [6] для мало проницаемых полимеров недостаточно корректно, что подлежит дальнейшей проверке. Второе объяснение состоит в том, что нелокализованный атом позитрония за время своей жизни до аннигиляции не успевает найти более крупные (более удаленные друг от друга) поры. Поэтому в этих случаях компонента более крупных пор позитронным методом не выявляется. Для конкретного описания будем характеризовать подвижность нелокализованного позитрония некоторым условным коэффициентом диффузии D_{Ps}, который связан с диффузионной длиной атома позитрония L_{Ps} соотношением

$$L_{Ps} = \sqrt{6D_{Ps}\tau_{Ps}}, \quad (1)$$

где τ_{Ps} обозначает время жизни до аннигиляции нелокализованного позитрония. Примем его равным времени жизни до аннигиляции свободных позитронов, оцениваемым как $\tau_f = 0.3 \times 10^{-9}$ с.

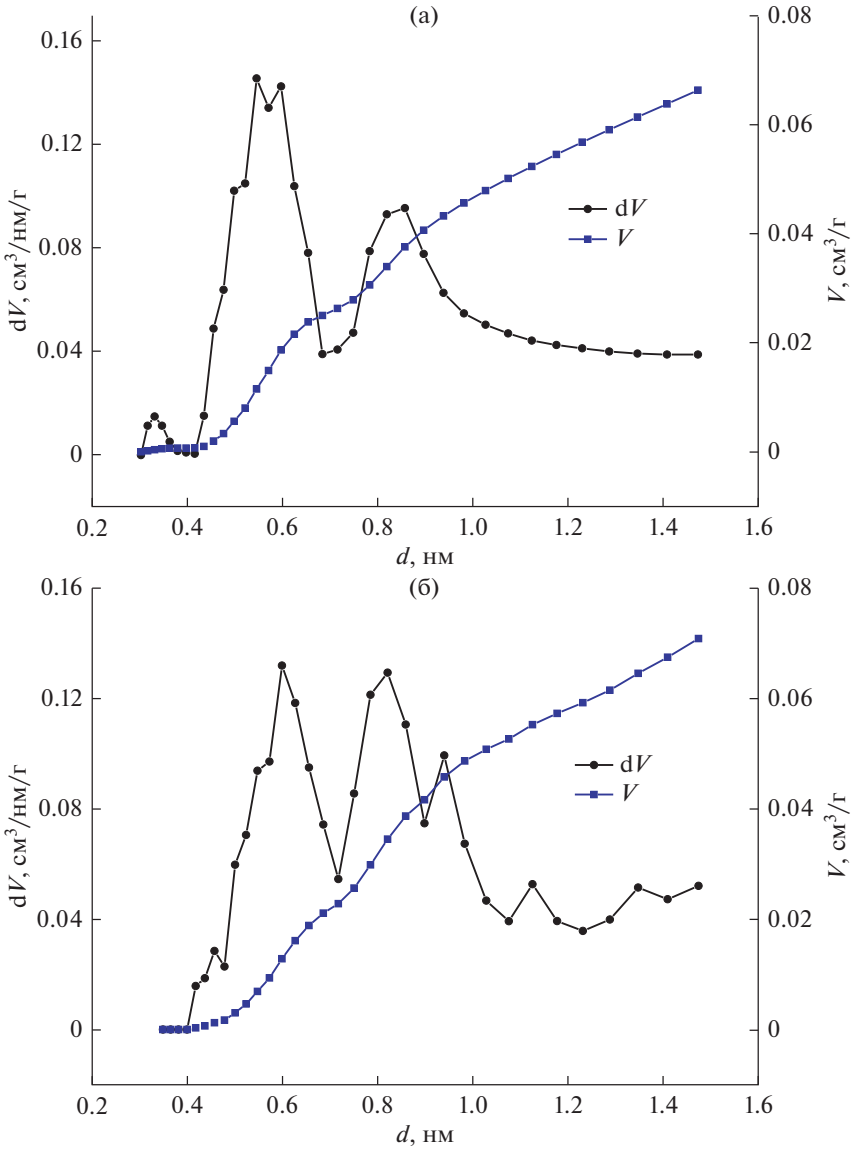

Рис. 3. (а) Распределение пор по размерам, полученное методом сорбции CO_2 и обработкой по теории функционала плотности (NLDFT) а также кривая кумулятивного свободного объема микропор для образца полиэтилнорборнена (PENB). (б) Распределение пор по размерам, полученное методом сорбции CO_2 и обработкой по методу Монте-Карло (GCMC) а также кривая кумулятивного свободного объема микропор для образца полиэтилнорборнена (PENB).

Величины суммарных свободных объемов, соответствующих отдельным компонентам бимодальных распределений (рис. 2, 3), можно оценить из кривых кумулятивного свободного объема V_{mic} (табл. 2) по перегибу кривой. Проиндексируем их по аналогии с позитрониевыми компонентами ($V_{mic} = V_3 + V_4$). Например, для AW-45 $V_3 = 0.010$ см^3/г, а $V_4 = 0.008$ см^3/г.

Объемы одной поры (v_3, v_4) можно вычислить по соответствующим радиусам R_3, R_4 (табл. 1, рис. 2, 3). Тогда можно записать условие наблюдения одной *орто*-позитрониевой компоненты при наличии двух сорбционных пиков (бимодальное распределение): длина пробега нелокализованного позитрония

$$\sqrt[3]{v_3/(\rho V_3)} < L_{Ps} < \sqrt[3]{v_4/(\rho V_4)}. \quad (2)$$

То есть длина пути нелокадизованного позитрония L_{Ps} должна быть больше расстояния между порами первой группы и меньше расстояния между порами второй группы. Если принять, что плотность вещества $\rho = 1$ г см$^{-3}$, то для AW-45 это означает, что L_{Ps}, больше 2 и меньше 3 нм. Соответственно, согласно (1), $D_{Ps} = L_{Ps}^2/(6\tau_{Ps})$ в данном веществе находится в пределах (0.3–0.6) × 10^{-4} см^2/с, что не противоречит сделанным ранее оценкам [4, 32]. Таким образом, сделать окончательный вывод о причине обнаруженных расхождений данных двух методов о характере распределения микропор пока

нельзя. Необходимы дальнейшие эксперименты с использованием позитронных и сорбционных измерений.

ВЫВОДЫ

В работе исследована микропористость ряда полинорборненов в интервале размеров от нескольких Å до 2 нм. Методом аннигиляции позитронов выявлено существование бимодальных и унимодальных по характеру распределений, причем наличие компоненты пор большей ширины явно коррелирует с проницаемостью соответствующих мембран. Низкотемпературная сорбция CO_2 во всех случаях привела к бимодальным распределениям. Полученные расхождения могут быть связаны с особенностями использованных методов: ограниченным временем жизни нелокализованного позитрония и неточностью описания сорбционной кривой в рамках NLDFT и GCMC методов.

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. 167–211.
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. NOVAWIN2 V. 2. 1. Operating Manual / Quantachrome Instruments. 2004.
7. *Saito A., Foley H.C.* // AlChE 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. *Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Бермешев М.В., Алентьев Д.А., Густов В.В, Белоусова Э.В., Кевдина И.Б., Новиков Ю.А.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 276.
12. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Borisov I.L., Petukhov D.I., Bermeshev M.V., Volkov A.V., Finkelshtein E.S.* // Macromol. Rapid Commun. 2019. V. 40. № 20. 1900206.
13. *Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Borisov I.L., Yevlampieva N.P., Vezo O.S., Karpov G.O., Bermeshev M.V., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Gribanov P.S., Nechaev M.S., Volkov V.V., Finkelshtein E.S.* // Polymer Science, Series C. 2019. V. 61. № 1. P. 86–101.
14. *Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Andreyanov F.A., Karpov G.O., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Gribanov P.S., Bermeshev M.V.* // ACS Catalysis 2020. V. 10. № 3. P. 1663–1678.
15. *Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Andreyanov F.A., Borisov I.L., Zarezin D.P., Bakhtin D.S., Gavrilova N.N., Ilyasov I.R., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Volkov A.V., Finkelshtein E.S., Ren X.-K. M.* // React. Funct. Polym. 2020. 104513.
16. *Garrido J., Linares-Solano A., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinozo F., Torregroza R.* // Langmuir. 1987. V. 3. № 1. P. 76–81.
17. *Gun'ko V.M., Leboda R., Skubishevska-Zieba J., Gawdzik B., Charmas B.* // Applied Surface Sciencew. 2005. V. 252. P. 612.
18. *Garcia-Martinez J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.* In: Characterization of Porous Solids. V. Eds.: *K.K. Unger, G. Kreysa, J.P. Baselt*. 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 Caracteristics of Nanoporous Carbons. In: Novel Carbon Adsorbents. Ed.: *J.M.D. Tascon*. Elsevier. Amsterdam. 2012. Ch. 4. P. 107–145.
21. *Weber J., Najying Du, Guiver M.D.,* // Macromolecules 2011. V. 44. P. 1763–1767.
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.* // Phys. Stat. Sol. A. 1998. V. 168. P. 333.
24. *Zaleski R., Stefanniak W., Maciejewska M., Goworek J.* // J. Porous Matter. 2009. V. 16. P. 91.
25. *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.
26. *Токарев А.В., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П.* // Высокомолек. соед. Сер. А. 2007. Т. 49. С. 1510.
27. *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.
28. *Dlubek G., Eichler S., Hubner Ch., Nagel Ch.* // Phys. Stat. Sol. A. 1999. V. 174. P. 313.
29. *Rudel M., Krauze J., Ratzke K., Faupel F., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P.* // Macromolecules 2008. V. 41. P. 788.
30. *Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lebret A., Heuchel M., Yampolskii Yu.P.* // Macromolecules 2003. V. 36. P. 8528.
31. *Mazo M., Balabaev N., Alentiev A., Yampolskii Yu.* // Macromolecules 2018. V. 51. № 4. P. 1398.
32. *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.
33. *Badd P.M., Msaib K.J., Tattershall C.S. et al.* // J. Membr. Sci. 2005. V. 251. P. 263.
34. *Shantarovich V.P., Suzuki T., He C., Davankov V.A., Pastukhov A.V., Tsurupa M.P. et al.* // Macromolecules 2002. V. 35. P. 9723.
35. *Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Krasil'nikova O.K. et al.* // J. Physics: Conference Series 2015. V. 618. P. 92.
36. *Shantarovich V.P., Novikov Yu.A., Suptel Z.K., Kevdina I.B., Khotimskii V.S., Yampolskii Yu.P.* // Rad. Phys. Chem. 2000. V. 58. P. 513.