

14,17

## Структура пленок кремнийзамещенного политрициклононена по данным малоуглового рассеяния нейтронов

© В.Т. Лебедев<sup>1</sup>, Н.П. Евлампиева<sup>2</sup>, М.В. Бермешев<sup>3</sup>, А.А. Сжогина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

E-mail: lebedev\_vt@pnpi.nrcki.ru

(Поступила в Редакцию 25 января 2018 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2018 г.)

Политрициклононены — новые полимеры, обладающие высокими показателями проницаемости не только для атмосферных газов, но и газообразных углеводородов. Для целевого улучшения газотранспортных свойств этого класса полимеров необходимо изучение тонких пленок ( $\leq 100 \mu\text{m}$ ), применяющихся в газоразделительных мембранных технологиях. В данной работе методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована структура пленок политрициклононена с вицинальным расположением двух боковых заместителей  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  в мономерном звене, синтезированного по схеме аддитивной полимеризации. Показано, что в целом аморфная пленка характеризуется наличием локального ориентационного порядка, связанного с сохранением фрагментами цепей спиральной конформации. Размер упорядоченных областей сопоставим с длиной корреляционных взаимодействий в цепи полимера (сегментом Куна) и соответствует 8–9 nm. Определены также величина свободного объема и тип пустот (пор), формирующихся в пленке полимера за счет неоднородной упаковки.

*Финансирование:* Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ „Курчатовский институт“, Санкт-Петербургский государственный университет.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46538.044

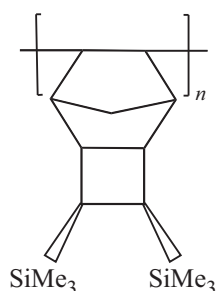
### 1. Введение

В современном материаловедении уделяется значительное внимание функциональным полимерам, пригодным для мембранной сепарации газовых смесей, поскольку это связано с продвижением технологий энерго- и ресурсосбережения, водородной энергетики и охраны окружающей среды. Лучшими полимерами для газоселективного разделения считаются стеклющиеся полимеры, содержащие объемные тримелсилльные боковые заместители  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3 = \text{Si}(\text{Me})_3$  [1]. За счет стерического взаимодействия боковых групп  $\text{Si}(\text{Me})_3$  основная цепь макромолекул приобретает повышенную кинетическую жесткость, и, как следствие, в тонких пленках таких полимеров формируется значительный свободный объем, необходимый для диффузии через них малых молекул.

На протяжении последних 20 лет для мембранного газоразделения наиболее широко применяются пленки дизамещенных полиацетиленов — поли(триметилсиллил пропинов) [1,2]. Цепь полиацетилена построена из чередующихся простых и двойных углерод-углеродных связей; регулярное повторение только одной конфигурации  $\text{C}=\text{C}$  связи (*цис* или *транс*) приводит к формированию спиральных блоков в молекулах полимера. Спирализация основной цепи повышает ее равновесную жесткость, что также способствует форми-

рованию свободного объема в тонких пленках дизамещенных полиацетиленов. Сохранение спиральности цепей молекул было зафиксировано методом кругового дихроизма в пленках дизамещенных поли(фенил ацетиленов) с оптически анизотропными боковыми группами [3].

В последние годы были синтезированы новые кремнийсодержащие полимеры с высокими показателями газопроницаемости/селективности в пленках, близкими к тем же показателям для поли(триметилсиллил пропинов). В их числе полинорборнены и политрициклононены [4–6]. Варьируя методы синтеза, из соответствующих мономеров получают, в основном, два типа поли(триметилсил норборненов) и поли(триметилсил трициклононенов) — аддитивные и метатезисные, различающиеся строением основной цепи [5]. Пленки аддитивных полинорборненов/политрициклононенов имеют более высокие коэффициенты проницаемости для атмосферных газов в сравнении с метатезисными, хотя последние содержат регулярно повторяющиеся двойные  $\text{C}=\text{C}$  связи в основной цепи, а аддитивные — нет (рис. 1). У пленок аддитивных политрициклононенов, кроме того, обнаружена способность высокоэффективно разделять летучие углеводороды — метан, этан, пропан и бутан, пока не нашедшая объяснения [5]. Неординарные свойства требуют более детального исследования поли(триметилсил трициклононенов).



**Рис. 1.** Химическая структура мономерного звена аддитивного политрициклононена.

В данной работе пленка аддитивного политрициклононена (ПТЦН) с вицинальным расположением двух боковых заместителей  $\text{Si}(\text{Me})_3$  (рис. 1) впервые была исследована методом малоуглового рассеяния нейтронов, который позволяет оценить как масштаб упорядоченных фрагментов, так и наличие спиральности в полимерных цепях. Целью работы было изучение структуры пленки ПТЦН: выявление основных элементов молекулярного/надмолекулярного масштаба, оценка их размеров и степени взаимного упорядочения фрагментов цепи полимера при сопоставлении с результатами выполненного компьютерного моделирования фрагментов цепей ПТЦН полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ в рамках программы HyperChem [7].

## 2. Экспериментальная часть

Полимер был синтезирован по методике, описанной в [8] при мольном соотношении мономер/катализатор 3,4-бис(триметилсилил)трициклононен-7/ $\text{Pd}(\text{OAc})_2/[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , 3200/1/3. Молекулярную массу полученного образца ПТЦН определяли методом статического светорассеяния в толуоле; она составила  $(280 \pm 50)$  кДа, что соответствует высокой степени полимеризации  $\sim 1000$ .

Для получения пленки 5% раствор ПТЦН в толуоле заливали в форму с дном, образованным целлофановой пленкой, и медленно выпаривали растворитель при комнатной температуре. Когда пленку можно было отделить от подложки, ее сушили под вакуумом до постоянного веса. Толщина пленки составляла  $(80 \pm 5)$   $\mu\text{m}$ , плотность  $\rho = 0.842$   $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Исследование пленки методом малоуглового рассеяния нейтронов проводили на нейтронном дифрактометре „ЮМО“ (ЛНФ, ОИЯИ, Дубна, Россия). Измерения были проведены при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) на образце толщиной 0.439 mm в виде сборки из пленок толщиной 75–80  $\mu\text{m}$  в диапазоне переданных импульсов  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.07\text{--}7$   $\text{nm}^{-1}$ , определяемом длинами волн ( $\lambda$ ) и углами рассеяния ( $\theta$ ) нейтронов. В ходе обработки данных были проведены коррекции на величину фона, сделана калибровка полученных интенсивностей на соответствующие величины для некогерентного

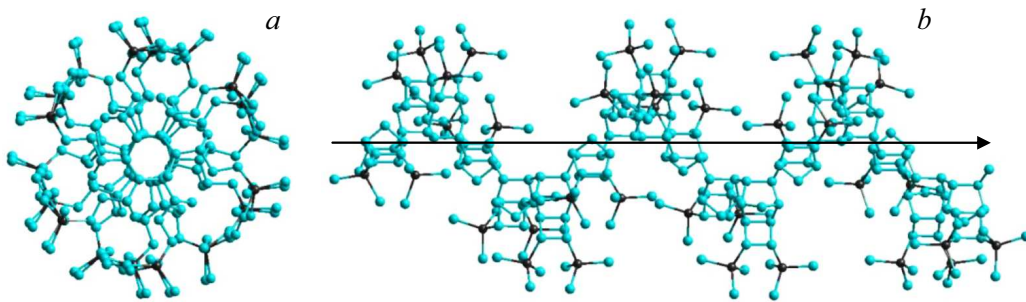
образца (ванадий) известного сечения, нормировка на толщину пленки, что позволило в итоге получить в абсолютных единицах сечение рассеяния на  $\text{cm}^3$  объема образца в единичный телесный угол,  $d\Sigma(q)/d\Omega$ , в зависимости от импульса.

## 3. Обсуждение результатов

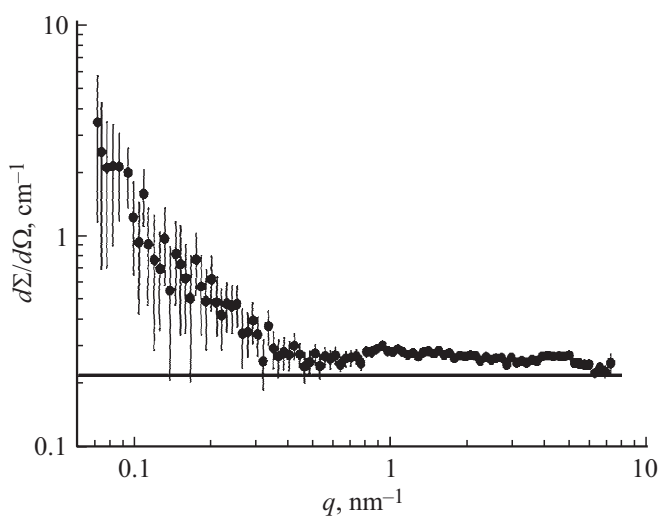
Трициклононены и их производные — мономеры для синтеза политрициклононенов, не относятся к оптически активным соединениям и не содержат оптически анизотропных групп, поэтому для обнаружения вторичной структуры полимеров, полученных на их основе, непригоден метод кругового дихроизма, использованный для изучения пленок дизащенных полиацетиленов, о котором было упомянуто во введении [3]. Однако в настоящее время для синтеза кремнийзамещенных трициклононенов используются стереоспецифические каталитические реакции, формирующие определенную пространственную ориентацию групп  $\text{Si}(\text{Me})_3$ , что, кстати, приводит к увеличению эффективности реакций получения аддитивных полимеров из таких мономеров [4,5]. Учитывая неизбежные вследствие большого размера стерические взаимодействия групп  $\text{Si}(\text{Me})_3$  при полимеризации и заданное пространственное положение этих групп, можно ожидать влияния этих факторов на конфигурацию цепи ПТЦН. Обратим внимание на то, что мономер ПТЦН имеет вицинальное расположение боковых заместителей (рис. 1), то есть группы  $\text{Si}(\text{Me})_3$  находятся по одну сторону от плоскости квадрицикла трициклононена (exo-мономер) [5,8].

Подтверждение предположения, сделанного выше, мы получили, моделируя изолированные олигомеры ПТЦН в вакууме полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ. На рис. 2 показан результат моделирования олигомера из 15 мономерных звеньев. Пространственно-регулярное положение боковых групп в ПТЦН приводит к тому, что наиболее выгодной для такой полимерной цепи будет спиральная конфигурация. Шаг спирали составляет 1.3 nm, ее диаметр 1 nm, шаг спирали формируют 5–6 мономерных звеньев цепи ПТЦН. В модельном фрагменте, как видно на рис. 2, атомы кремния (показаны черным цветом) расположены в определенном порядке относительно оси спирали.

Несмотря на то, что при переходе из раствора в пленку, имеет место изменение невозмущенных конформаций полимерных молекул за счет возникновения сетки зацеплений и их взаимопроникновения, в цепях сохраняется характерная для данного полимера локальная корреляция в расположении звеньев, которую обычно характеризуют длиной сегмента Куна [9,10]. Этот параметр цепи ПТЦН был определен недавно методом гидродинамического анализа в разбавленных растворах в работе [8]. Установлено, что ПТЦН является полимером полужесткого типа с гидродинамическим



**Рис. 2.** Проекция фрагмента цепи ПТЦН вдоль оси спирали (а) и перпендикулярно оси спирали (б). Стрелкой указано направление роста цепи.



**Рис. 3.** Дифференциальное сечение рассеяния пленки ПТЦН полимера в зависимости от импульса  $q$ . Линией показан уровень некогерентной компоненты.

поперечным диаметром цепи  $d_H = 1$  nm и длиной корреляционных взаимодействий, соответствующих сегменту Куна  $A = 7.3$  nm, который включает  $n = 29$  мономерных звеньев. Эти экспериментально определенные параметры и результаты моделирования цепи ПТЦН использовали при анализе результатов малоуглового рассеяния нейтронов в пленках ПНЦН.

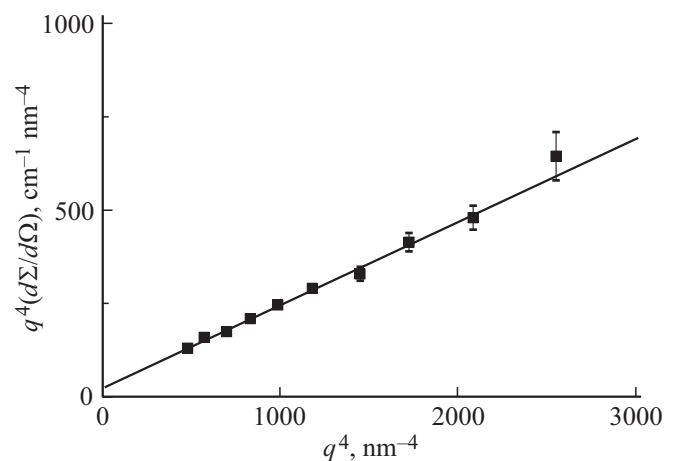
Результаты исследования (рис. 3) показали наличие когерентного рассеяния, растущего при малых импульсах  $q \leq 0.03$  nm<sup>-1</sup> на фоне постоянной некогерентной компоненты, преобладающей при более высоких импульсах. В области малых импульсов проявлены структуры масштабom  $\sim 2\pi/q \geq 10$  nm выше размера сегмента, т.е. полимерные цепи и надмолекулярные образования. Чтобы анализировать эти структуры, из спектра  $d\Sigma(q)/d\Omega$  первоначально удаляли некогерентный фон, используя данные при  $q > 4$  nm<sup>-1</sup> (рис. 4). Известно [4], что для объектов с гладкими границами (частиц, полостей в блочном полимере) когерентная компонента сечения подчиняется закону Порода  $\sim q^{-4}$ . При этом

модифицированное сечение  $q^4 d\Sigma(q)/d\Omega$  — линейная функция переменной  $q^4$ . Действительно, у верхнего края  $q$ -диапазона данные на рис. 4 следуют линейной зависимости

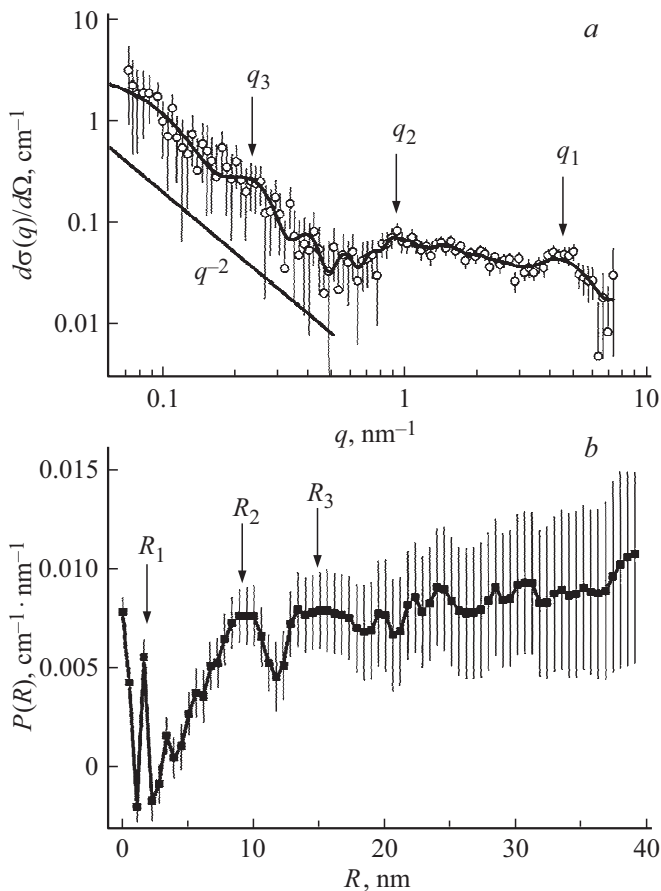
$$q^4 d\Sigma(q)/d\Omega = \alpha + \beta q^4, \quad (1)$$

где параметр  $\alpha$  отвечает экстраполяции данных к пределу  $q \rightarrow 0$  и пропорционален площади рассеивающей внутренней поверхности в образце, а коэффициент  $\beta$  представляет собой некогерентный вклад. В данном случае линейная зависимость (1) наблюдается при высоких значениях переменной  $q^4 > 500$  nm<sup>-4</sup>, поэтому не удастся надежно оценить первый параметр. С достаточной точностью был найден второй параметр  $\beta = (0.221 \pm 0.009)$  cm<sup>-1</sup>, который вычитали из данных, чтобы получить когерентную составляющую  $d\Sigma(q)/d\Omega = d\Sigma(q)/d\Omega - \beta$ , приведенную на рис. 5, а.

Зависимости  $d\Sigma(q)/d\Omega$  демонстрируют характерные области поведения: рост при малых импульсах  $q \leq 0.1$  nm<sup>-1</sup>, пики с максимумами при  $q_1 \approx 5$  nm<sup>-1</sup>,  $q_2 \approx 0.9$  nm<sup>-1</sup>,  $q_3 \approx 0.2$  nm<sup>-1</sup> (рис. 5, а). При малых импульсах видна тенденция линейного изменения сечения в двойных логарифмических координатах,



**Рис. 4.** Данные при высоких импульсах в представлении Порода. Показана линейная аппроксимация, согласно соотношению (1).



**Рис. 5.** Сечение когерентного рассеяния  $d\sigma(q)/d\Omega$  как функция импульса (а) и соответствующее распределение расстояний  $P(R)$  между рассеивающими центрами (б). Кривая (а) отвечает функции рассеяния для спектра корреляций (б). Прямая линия (а) показывает поведение сечения, характерное для гауссовых цепей. Обозначены характерные импульсы  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  (а) и связанные с ними масштабы структур  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  (б).

$d\sigma(q)/d\Omega \sim 1/q^2$ . Квадратичная зависимость характерна для гауссовых цепей и вообще флуктуаций плотности в сплошных средах (рис. 4, а). В данном случае на фоне матрицы полимера наблюдаемы отдельные цепи. Они контактируют на расстоянии друг от друга,  $d_3 \sim 2\pi/q_3 \approx 31$  nm, что дает масштаб диаметра цепи  $\sim 2R_G$ . Радиус инерции цепи в гауссовом приближении  $R_G \sim d_3/2 \sim A(p/6n)^{1/2}$  определяется степенью полимеризации  $p$ , длиной сегмента  $A$  и числом звеньев  $n$  в его составе. Отсюда следует оценка количества звеньев  $p \sim 6n(d_3/2A)^2 \sim 800$  и молекулярной массы полимера  $\sim 2.1 \cdot 10^5$ . Последняя величина лишь на  $\sim 25\%$  ниже известной массы цепи  $M_w = 2.8 \cdot 10^5$  [8]. Расхождение следует отнести, в основном, к тому факту, что в блочном полимере отдельные цепи сильно перекрываются (взаимопроникают), поэтому их наблюдаемый размер ниже реального значения. Кроме этого, данные рассеяния позволяют судить о длине сегмента цепи.

Положение второго максимума определяет размер сегмента  $A \sim 2\pi/q_2 \approx 7.0$  nm, который хорошо согласуется с данными для растворов [8]. Тем самым подтверждается сохранение термодинамической жесткости цепей при упаковке в блоке.

Протяженный размер сегмента — следствие упорядоченной ориентации звеньев вдоль цепи в пределах расстояний  $\leq A$ . О наличии локального порядка во взаимном расположении звеньев свидетельствует максимум на кривой рассеяния при  $q_1 \approx 5$  nm $^{-1}$ , которому отвечает период  $d_1 = 2\pi/q_1 \approx 1.3$  nm. Относительная ширина пика на полувысоте  $\delta q/q_1 \approx 20\%$  дает оценку числа периодов в пределах упорядоченного участка  $(\delta q/q_1)^{-1} \approx 5$ . Его длина  $(\delta q/q_1)^{-1}d_1 \approx 7$  nm, действительно, сходится с длиной сегмента  $A$ .

Ранее [4] с помощью рассеяния рентгеновских лучей для данного полимера в пленке наблюдали рефлексы, указывающие на его аморфное состояние. Рассчитанные для них периоды  $\approx 0.7$  и  $1.6$  nm трактовали как расстояния между цепями в плотных и разреженных областях полимера. Очевидно, первому периоду соответствует параллельная упаковка сегментов, имеющих примерно такой диаметр. Что же касается второго периода, то для сухой пленки полимера нет оснований предполагать столь разреженную упаковку с поперечным периодом укладки сегментов выше диаметра цепи более, чем вдвое. При этом объемная доля полимера должна быть весьма низкой  $\sim 20\%$ , что реализуется лишь при вспенивании расплава. Отсюда ясно, что период  $1.6$  nm вообще не связан с поперечной упаковкой цепей. Альтернативой является продольное упорядочение звеньев в случаях спиральных конформаций макромолекул ПТЦН в пленке. Квантово-химическое моделирование, о котором было сказано выше, показывает, что энергетически выгодной для данного полимера является спираль с длиной шага  $L = 1.3$  nm (5 звеньев). Таким образом, нейтронные данные, из которых выше определен период  $d_1 = 2\pi/q_1 \approx 1.3$  nm и полученные ранее результаты рентгеновской дифракции [4] подтверждают сохранение спиральности полимерных цепей ПТЦН в пленке с шагом  $d_1 \approx L$ .

Чтобы получить детальное представление о пространственных корреляциях в пленке полимера, из сечения  $d\sigma(q)/d\Omega$  с помощью пакета ATSAS [11,12] находили функцию распределения расстояний  $P(R)$  между рассеивающими центрами (звеньями, сегментами, цепями, неоднородностями их упаковки) (рис. 5, б).

На малых радиусах  $R \leq 1$  nm в спектре  $P(R)$  видны корреляции рассеивающих центров (звеньев), имеющие масштаб поперечного диаметра цепи в подтверждение фрагментов структуры с параллельной упаковкой сегментов. Пик в позиции  $R_1 \sim 2$  nm  $\sim d_1$  характеризует упорядочение звеньев несколько большего масштаба — вдоль цепи в спиральной конформации с шагом  $L \sim d_1$ , слабый пик при  $R \sim 2R_1$  можно отнести к удвоенному периоду спирали. Усиление жесткости цепи за счет

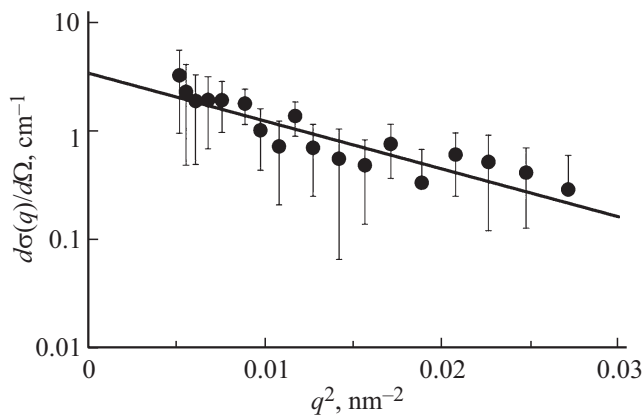


Рис. 6. Сечение когерентного рассеяния в Гинье-представлении. Линия — функция аппроксимации (2).

ее спирализации приводит к протяженной длине сегмента Куна, о чем свидетельствует наблюдаемый при  $R_2 \sim 8\text{--}9\text{ nm} \sim d_2 \sim A$  максимум в позиции, примерно отвечающей размеру сегмента.

В целом, корреляции звеньев в цепи характеризует пик в позиции  $R_3 \sim d_3/2 \sim 15\text{ nm}$ . Он соответствует радиусу цепи и перекрывается с полосой при  $R > 20\text{ nm}$ , что указывает на взаимопроникновение цепей на расстояниях выше радиуса. Непосредственно размер цепей находили в гинье-приближении из данных при малых импульсах (рис. 6),

$$d\sigma(q)/d\Omega = \sigma_0 \exp[-(qR_G)^2/3], \quad (2)$$

где  $\sigma_0 = (3.4 \pm 1.4)\text{ cm}^{-1}$  — сечение в пределе  $q \rightarrow 0$ ,  $R_G = (17.5 \pm 2.7)\text{ nm}$  — радиус инерции цепей. Независимо, при восстановлении спектров  $P(R)$ , получены практически те же значения  $\sigma_0 = (3.5 \pm 1.0)\text{ cm}^{-1}$ ,  $R_G = (17.8 \pm 1.8)\text{ nm}$ . Результаты в двух случаях согласуются между собой.

Найденный радиус инерции  $R_G$  — это масштаб областей в полимерной пленке порядка размера цепи. В среднем такая область характеризуется плотностью длины когерентного рассеяния  $K_A = B_{\text{coh}}N_u = 6.4 \cdot 10^8\text{ cm}^{-2}$  согласно концентрации  $N_u = 1.9 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  и элементному составу звена с длиной рассеяния  $B_{\text{coh}} = 15b_C + 28b_H + 2b_{\text{Si}} = 0.33 \cdot 10^{-12}\text{ cm}$  в виде суммы вкладов ядер элементов ( $b_C, b_H, b_{\text{Si}}$ ). Знание величины  $K_A$  и сечения  $\sigma_0$  позволяет оценить объемную долю полимера ( $\varphi$ ) в рассеивающих областях, если принять „двухфазную“ модель с чередованием областей полимера и пустот. Тогда из соотношения  $\sigma_0 = K_A^2 V_F (1 - \varphi)/\varphi$  следует величина  $\varphi = [1 + \sigma_0/K_A^2 V_F]^{-1} = (85 \pm 5)\%$ . Таким образом, согласно данным рассеяния нейтронов, доля пор составляет  $\Phi = (1 - \varphi) = (15 \pm 5)\%$ . Представляет интерес сопоставить эту величину с оценками на основании данных о плотности пленки, удельной площади ее внутренней поверхности и размере пор [4,5].

Низкое значение плотности пленки ПТЦН, несмотря на наличие в звеньях полимера сравнительно тяжелых

атомов кремния, прямо указывает на значительный свободный объем в полимере. Если условно заменить кремний водородом, сохранив упаковку цепей, то при составе звеньев  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$  — почти как у парафинов и полиэтилена, получим плотность образца  $\sim 0.7\text{ g/cm}^3$ . Дефицит плотности  $\sim 20\%$  относительно углеводородов прямо указывает на величину свободного объема около значения  $\Phi = 15 \pm 5\%$ . С другой стороны, для данного полимера известна удельная площадь поверхности  $S_t \approx 650\text{ m}^2/\text{g}$  [5], связанная в основном с порами радиуса  $r_P \approx 0.7\text{ nm}$  [4]. Оцененная доля свободного объема  $\Phi_{FR} = \rho S_t r_P/3 \approx 12\%$  в пленке плотностью  $\rho = 0.842\text{ g/cm}^3$  примерно согласуется с полученной величиной  $\Phi$ . Таким образом, большой свободный объем  $\sim 15\%$  в пленках ПТЦН можно объяснить формированием пустот (пор или каналов) размером менее диаметра цепи  $\sim 1\text{ nm}$  и протяженностью порядка длины сегмента Куна  $\sim 7\text{--}9\text{ nm}$  за счет сохранения спиральных фрагментов цепей при переходе из раствора в пленку. Такие жесткие спиральные фрагменты цепей ПТЦН могут формировать каналы, как вдоль оси спиралей, так и при их параллельной упаковке, которые способны обеспечить высокую газопроницаемость пленки полимера [4].

#### 4. Заключение

Анализ данных рассеяния нейтронов позволил впервые расшифровать структуру кремнийсодержащего политрициклононена в блоке и определить характер молекулярных корреляций, начиная от размера звена до сегментальной длины, масштаба цепи и более крупных неоднородностей упаковки полимера в интервале радиусов  $R = 0\text{--}40\text{ nm}$ .

Как выяснилось, в пленке аморфного полимера существует локальный ориентационный порядок в укладке цепей. На кривой рассеяния виден максимум, положение которого отвечает размеру сегмента цепи  $\sim 7\text{ nm}$ . Это подтверждает и спектр молекулярных корреляций. Он демонстрирует пик, характеризующий размер упорядоченных областей  $\sim 8\text{--}9\text{ nm}$ . Размер упорядоченных областей такого масштаба задан протяженностью участка цепи в спиральной конформации, на котором укладывается около пяти витков спирали с шагом  $\sim 1.3\text{ nm}$ , оцененным по результатам квантово-химического моделирования и подтвержденным данными рассеяния нейтронов.

Составленные из порядка тридцати спиральных фрагментов (сегментов Куна) цепи детектируются в рассеянии нейтронов на фоне полимерной матрицы. Однако наблюдаемые радиусы инерции  $R_G \sim 18\text{ nm}$  на  $\sim 30\%$  ниже размера макромолекул в растворах [8], т.к. они сильно перекрываются в блочном полимере. При упаковке цепей в блоке доля свободного объема в полученной пленке достигает  $15\%$ , превышая значение для идеальной модели упаковки цилиндрических фрагментов цепей без взаимопроникновения ( $9\%$ ). Этим подтверждается

наличие значительного свободного объема внутри цепей за счет спиральной конформации.

Полученные структурные данные позволяют понять природу установленной ранее высокой газопроницаемости пленок новых функциональных полимеров — политрициклононенов и мембранных материалов на их основе [4,5].

Авторы благодарят сотрудника ОИЯИ (ЛНФ им. И.М. Франка) А.И. Куклина за помощь в проведении экспериментов по рассеянию нейтронов и обработке данных.

## Список литературы

- [1] Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Wiley Chichester (2006). 446 p.
- [2] M.V. Hägg. Membranes in gas separation. Ch. 4. In: Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications / Ed. A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre. CRC Press. Taylor & Francis Group (2008). 1184 p.
- [3] M. Teraguchi, T. Masuda. *Macromolecules* **35**, 1149 (2002).
- [4] M. Gringolts, M. Bermeshev, Yu. Yampolskii, L. Starannikova, V. Shantarovich, E. Finkelshtein. *Macromolecules* **43**, 7165 (2010).
- [5] P.P. Chapala, M.V. Bermeshev, L.E. Starannikova, N.A. Belov, V.E. Ryzhikh, V.P. Shantarovich, V.G. Lakhtin, N.N. Gavrilova, Y.P. Yampolskii, E.S. Finkelshtein. *Macromolecules* **48**, 8055 (2015).
- [6] E.S. Finkelshtein, M.V. Bermeshev, M.L. Gringolts, L.E. Starannikova, Y.P. Yampolskii. *Rus. Chem. Rev.* **80**, 341 (2011).
- [7] [www.hyper.com](http://www.hyper.com)
- [8] N.P. Yevlampieva, M.V. Bermeshev, O.S. Vezo, Yu.V. Il'yasova. *Polymer Sci. A* **60**, 2, 162 (2018).
- [9] А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. Введение в физико-химию полимеров. Научный мир, М. (2009). 384 с.
- [10] G. Stroble. *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Springer Berlin-Heidelberg (2007). 518 p.
- [11] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [12] D.I. Svergun. *J. Cryst.* **25**, 495 (1992).

Редактор Т.Н. Василевская