

DOI: 10.18721/JPM.11209

УДК 621.315

РЕЛАКСАЦИЯ ЗАРЯДА В ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДАХ R-ОДФО В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ВЛАЖНОСТИ

М.Э. Борисова¹, А.М. Камалов¹, И.Д. Орлов¹, В.Е. Смирнова²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Российская Федерация;

² Институт высокомолекулярных соединений РАН,

Санкт-Петербург, Российская Федерация

Изучены процессы релаксации заряда пленок полиимида R-ОДФО с разной степенью кристалличности. Выявлено влияние надмолекулярной структуры на процессы релаксации заряда в пленках в условиях повышенной влажности. Полученные экспериментальные данные проанализированы с позиций современных представлений о механизме релаксации заряда. Методом компьютерного моделирования сложные спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) разложены на отдельные элементарные пики, которые описываются уравнениями кинетики первого порядка. Определены энергии активации токов ТСД.

Ключевые слова: полиимид; кристалличность; гигроскопичность; ловушка; моделирование; короноэлектрет

Ссылка при цитировании: Борисова М.Э., Камалов А.М., Орлов И.Д., Смирнова В.Е. Релаксация заряда в частично-кристаллических полиимидах R-ОДФО в условиях повышенной влажности // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. № 2. С. 96 – 105. DOI: 10.18721/JPM.11209

CHARGE RELAXATION IN PARTIALLY CRYSTALLINE R-BAPB POLYIMIDES UNDER CONDITIONS OF ELEVATED HUMIDITY

M.E. Borisova¹, A.M. Kamalov¹, I.D. Orlov¹, V.E. Smirnova²

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation;

² Institute of Macromolecular Compounds of RAS, St. Petersburg, Russian Federation

The charge relaxation processes in the films based on R-BAPB polyimide with different degree of crystallinity have been studied. The supramolecular structure effect on the charge relaxation processes in the films under elevated humidity conditions was revealed. The obtained experimental data was analyzed in the context of the present-day knowledge of the charge relaxation mechanism. The complex spectra of the thermally stimulated depolarization currents (TSDC) were resolved into individual components and described by the first-order kinetics equations using computer simulation. The TSDC activation energies were calculated and interpreted in terms of the mechanism of release of charge carriers. It was shown that the increment of crystallinity degree of the polyimide films lead to a decrease in the electret state stability at elevated temperature and high humidity.

Key words: polyimide; crystallinity; hygroscopicity; trap; simulation; coronoelectret

Citation: M.E. Borisova, A.M. Kamalov, L.D. Orlov, V.E. Smirnova, Charge relaxation in partially crystalline R-BAPB polyimides under conditions of elevated humidity, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 11 (2) (2018) 96 – 105. DOI: 10.18721/JPM.11209

Введение

На фоне постоянного расширения областей применения полимерных электретов не ослабевает интерес ученых, ищущих способы замедлить процессы релаксации заряда в диэлектриках и повысить стабильность электретного состояния. Изменения свойств обычно добиваются путем модификации поверхности и структуры полимера, введения в него различных наполнителей [1 – 3]. С другой стороны, исследование процессов релаксации заряда в полимерных пленках интересно и потому, что поле заряженного диэлектрика оказывает влияние на электрические свойства всей системы изоляции, в которой он используется.

Полиимиды – класс полимеров, востребованный в промышленности в течение многих лет. Несмотря на свою высокую стоимость, полиимидные пленки получили широкое распространение благодаря своей термостойкости, высоким электрическим и механическим характеристикам [4]. Это побуждает исследователей разрабатывать новые типы полиимидов и модифицировать уже известные таким образом, чтобы повысить те или иные характеристики материала.

Как известно, одной из главных проблем использования полиимидов в электроизоляционных и электретных устройствах является их низкая стойкость к воздействию влаги [5, 6]. Если полиимидная изоляция находится во влажной среде длительное время, ее электроизоляционные свойства быстро ухудшаются, что выражается в росте проводимости изоляции и нестабильности емкости диэлектрика. Множество научных

работ посвящено исследованию и улучшению влажностных характеристик полиимидов.

Цель настоящего исследования – установить влияние влаги на процесс релаксации заряда в пленках полиимида Р-ОДФО с различной степенью кристалличности (СК), разработанного в Институте высокомолекулярных соединений РАН в целях создания термостойких термопластичных полиимидов, не уступающих зарубежным аналогам (PEEK, ULTEM, PPS).

Методика эксперимента

Объектами исследования являлись пленки полиимида Р-ОДФО (рис. 1) на основе 1,3-бис-(3,3'-4,4'-дикарбоксифенокс)бензола (диангидрид Р) и 4,4'-бис-(4-аминофенокс)бифенила (диамин ОДФО) со степенью кристалличности 0, 20 и 40 %.

В данной работе изучалось влияние надмолекулярной структуры материала Р-ОДФО на стабильность электретного состояния в условиях повышенной влажности окружающей среды.

Серию пленок полиимида Р-ОДФО с различной степенью кристалличности прогревали для удаления влаги и остаточного статического заряда в течение одного часа при температуре 160 °С, после чего выдерживали в эксикаторе в течение 24 ч при влажности 98 %. Вторая серия контрольных образцов не увлажнялась. Затем пленки заряжались в коронном разряде при отрицательной полярности коронирующего электрода и при нормальных условиях в воздушной среде. Такая зарядка обеспечивает образование электрета с гомозарядом,

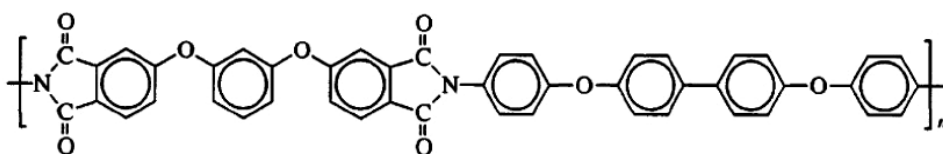


Рис. 1. Химическая формула полиимида Р-ОДФО

в котором носители заряда локализованы на энергетических уровнях (ловушках) в тонком приповерхностном слое диэлектрика [7, 8].

Релаксацию электрического заряда в полученных электретах изучали методом токов термостимулированной деполяризации (ТСД) при постоянной скорости нагрева образцов $\beta = dT / dt = 2 \text{ К/мин}$. Измерения проводились с блокирующим контактом между электродом и образцом. Для достижения блокирующего контакта прокладку из пленки ПТФЭ толщиной 40 мкм помещали на заряженную поверхность пленки. При этом направление тока деполяризации совпадало с направлением движения носителей сквозь объем образца.

Степень увлажнения образцов Γ рассчитывалась по приросту их массы (в процентах) после выдержки в среде с 98 %-ой

влажностью в течение определенного времени, согласно следующей формуле:

$$\Gamma = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 – начальная масса образца, m – масса образца после увлажнения.

Влажная среда создавалась в эксикаторе с водным раствором медного купороса.

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение гигроскопичности образцов. Полученные зависимости прироста массы пленок с различной степенью кристалличности от времени увлажнения представлены на рис. 2. Видно, что гигроскопичность полиимидных пленок увеличивается по мере роста степени кристалличности материала. Максимальные степени увлажнения образцов представлены в табл. 1.

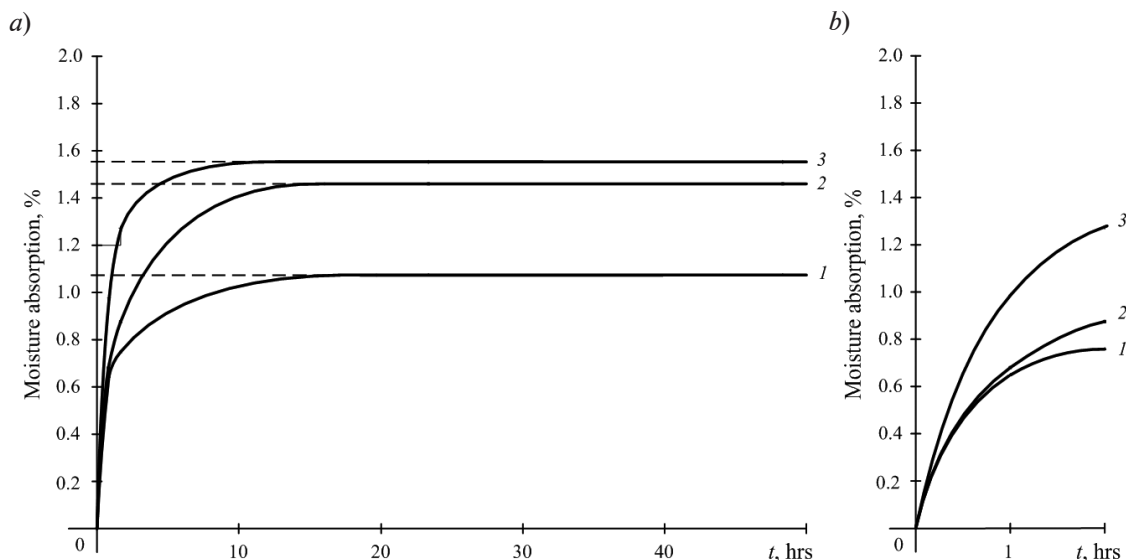


Рис. 2. Зависимости влагопоглощения пленок полиимида Р-ОДФО с разной степенью кристалличности (СК) от длительности увлажнения в интервалах (0 – 50) ч (а) и (0 – 2) ч (б); СК, %: 0 (1 – аморфный образец), 20 (2) и 40 (3)

Таблица 1

Максимальные значения гигроскопичности образцов полиимида Р-ОДФО с разной степенью кристалличности

Степень кристалличности, %	0 (аморфный)	20	40
Максимальная гигроскопичность, %	1,07	1,46	1,55



Полученные максимальные значения гигроскопичности оказались ниже, чем у образцов промышленного полиимида ПМ, гигроскопичность которых составляет 2,3–3,0 % [9].

Насыщение пленок полиимида влагой происходит за 10 – 18 ч; образцы с большей степенью кристалличности достигают состояния насыщения быстрее и адсорбируют больше влаги, чем аморфные. Повышение гигроскопичности можно объяснить увеличением границы раздела кристаллической и аморфной фаз материала. В области этой границы возникает дополнительный свободный объем. На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности пленки аморфного образца и образца полиимида со степенью кристалличности 40 % (две степени увеличения). Как видно по фотографиям, при возрастании степени кристалличности полиимида его структура разрыхляется и степень гетерогенности материала увеличивается, что сопровождается увеличением количества микропор.

Изучение релаксации заряда. На рис. 4 представлены спектры токов ТСД увлажненных и неувлажненных пленок полиимида с разной степенью кристалличности. Сравнение этих спектров для двух серий пленок показывает, что увлажнение приводит к изменению характера кривой и смещению максимумов тока по температуре.

Полученные спектры ТСД имеют сложный характер, визуально являя собой кривые с одним или двумя максимумами. С увеличением степени кристалличности материала возрастает низкотемпературный пик. По всей вероятности, этот максимум вызван освобождением заряда с дополнительных уровней захвата, образующихся на границе раздела аморфной и кристаллической фаз.

Высокотемпературный максимум, как показано в работе [10], для всех полиимидных пленок (со степенью кристалличности 0, 20 и 40 %) обусловлен собственной проводимостью полиимида Р-ОДФО.

Как видно из экспериментальных кри-

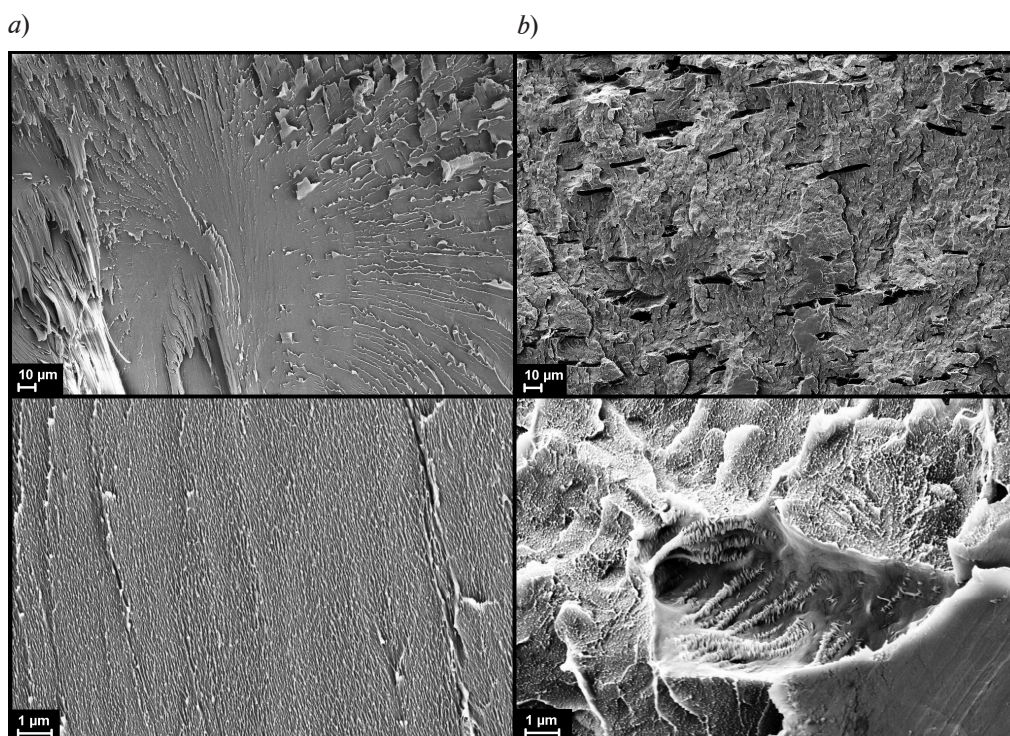


Рис. 3. Микрофотографии поверхности пленок полиимида Р-ОДФО с разной степенью кристалличности: *a* – аморфный образец, *b* – СК = 40%; приведены изображения с разным увеличением

вых, приведенных на рис. 4 (пунктирные линии), увлажнение образцов приводит к сокращению площади под кривой тока ТСД, т. е. уменьшению накопленного в образце заряда. При этом наиболее существенное изменение спектра наблюдается в низкотемпературной области. Это

можно объяснить тем, что сорбированная в образце влага создает новые уровни захвата, которые локализуются, в основном, в приповерхностных областях. Как известно, сорбированная вода может находиться в объеме полимеров в трех состояниях: свободном, средне- и прочносвязанном.

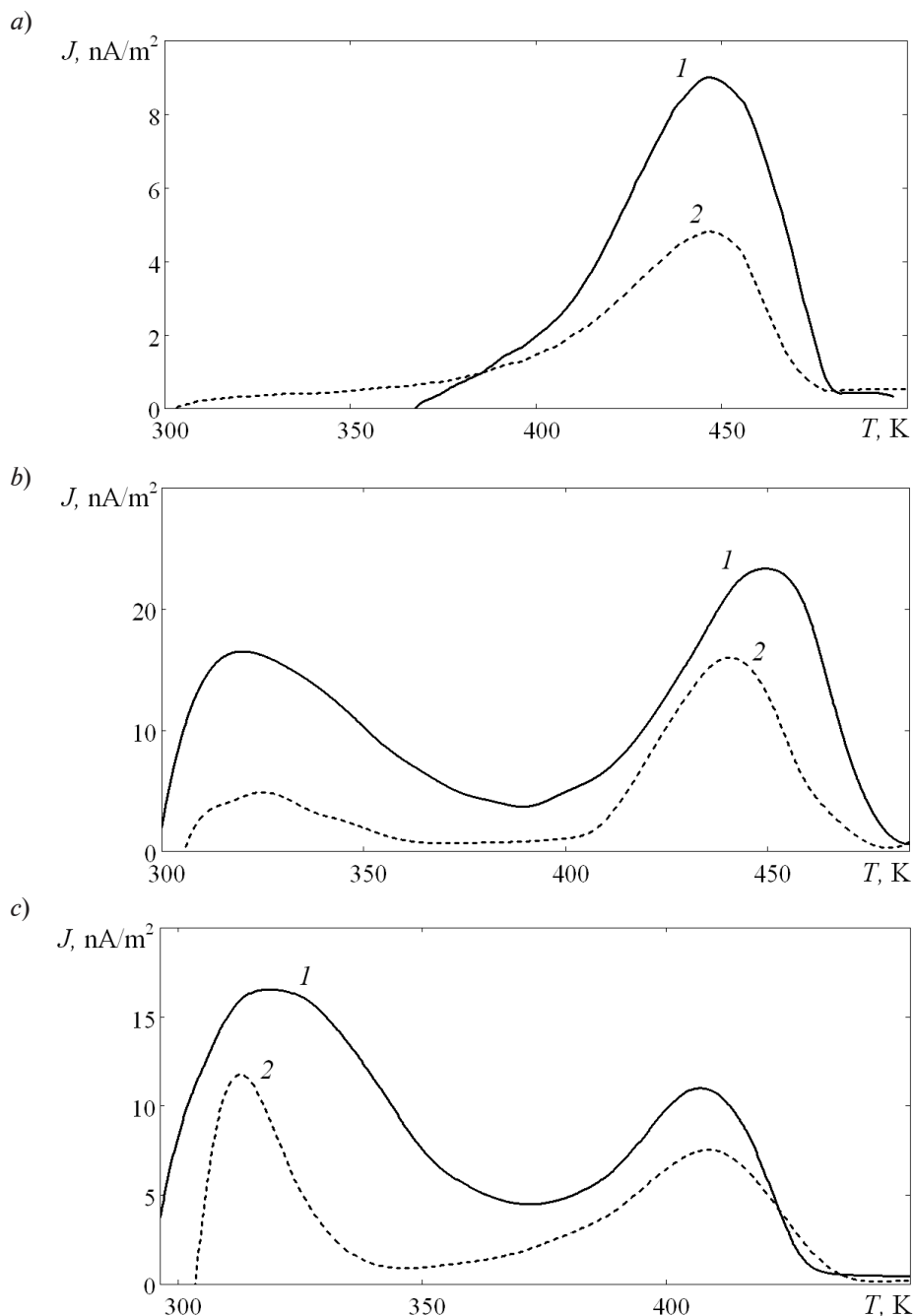


Рис. 4. Спектры токов ТСД прогретых (1) и увлажненных (2) образцов пленок полиимида с разной степенью кристалличности, %: 0 (a), 20 (b), 40 (c)



Каждое из этих состояний по-разному влияет на процессы накопления и релаксации заряда. Свободная вода в полимере увеличивает его проводимость, а вода в средне- и прочносвязанном состояниях образует новые уровни захвата, возникающие в результате разрушения имидных циклов по гидролитическому механизму. Такими уровнями захвата могут выступать отрицательно заряженные водородные вакансии, которые возникают в бензольных кольцах и группах COOH в результате действия воды. Кроме того, уровнями захвата могут выступать положительно заряженные группы NH⁺, которые также образуются вследствие разрушения имидных циклов полимера [5, 11 – 15].

Анализ токов термостимулированной деполяризации. Полученные спектры токов ТСД просушенных и увлажненных образцов анализировались методом «подгонки» на основе представлений о суперпозиции элементарных максимумов Дебая первого порядка $\sum_{1,2,3}^n J_n$. В этом случае величина плотности тока ТСД каждого максимума J_{TSD} описывается выражением

$$J_{TSD} = J_m \exp \left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) \right] \times$$

$$\times \exp \left\{ - \frac{W}{k T_m^2} \int_{T_0}^T \exp \left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\},$$

где плотность тока в максимуме J_m вычисляется как

$$J_m = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \varepsilon_{lay} U_{e0}}{(\varepsilon h_{lay} + \varepsilon_{lay} h) \tau_m} \times \exp \left\{ - \frac{W}{k T_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp \left[\frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T'} \right) \right] dT' \right\}.$$

Здесь ε_{lay} и h_{lay} – диэлектрическая проницаемость и толщина прокладки; k – постоянная Больцмана; T_0 , T' – начальная и конечная температуры соответственно; T_m – температура в максимуме плотности тока J_m ; ε , h – диэлектрическая проницаемость и толщина испытуемой пленки; U_{e0} – начальное значение электретной разности потенциалов; τ_m – время релаксации на температуре максимума; ε_0 – диэлектрическая постоянная.

Время релаксации описывается выражением

$$\tau = \tau_m \exp \left(\frac{W}{kT} - \frac{W}{kT_m} \right).$$

Расчет основан на характерных зна-

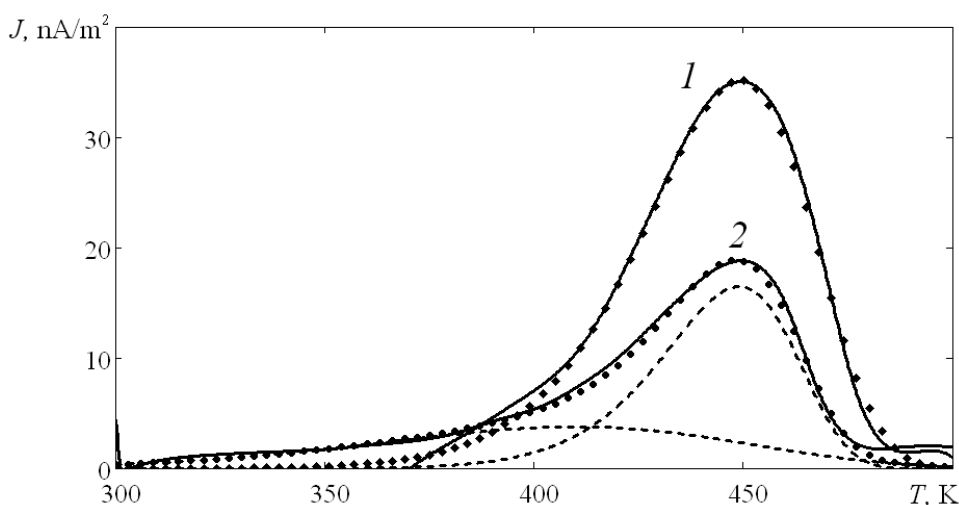


Рис. 5. Экспериментально измеренные (линии) и рассчитанные (точки) спектры токов ТСД для неувлажненной (1) и увлажненной (2) аморфных пленок полиимида. Для спектра 2 пунктиром показан результат разложения на элементарные составляющие (см. табл. 2, данные для второго образца)

Таблица 2

Основные параметры разложения экспериментальных спектров токов ТСД на элементарные составляющие для полиимидных пленок Р-ОДФО

Пленка		Положение пика T_m , К	Энергия активации W , эВ
СК, %	H ₂ O		
0	–	449	0,83
0	+	449	1,05
		410	0,30
20	–	448	0,93
		367	0,58
		337	0,52
		314	0,50
20	+	441	1,10
		367	0,58
		339	0,75
		321	0,70
40	–	407	1,00
		362	0,65
		333	0,61
		313	0,58
40	+	409	0,90
		348	0,50
		320	0,80
		312	1,20

Примечания. Нулевая степень кристалличности (СК) соответствует аморфной пленке; + H₂O означает ее увлажнение

чениях плотности тока в максимуме J_m и температуры максимума T_m , которые определяются по экспериментальным характеристикам токов ТСД; значение энергии активации W при этом варьируется.

В табл. 2 представлены результаты расчетов по описанному выше методу моделирования. На рис. 5 показан в качестве примера результат разложения спектров ТСД на элементарные составляющие для аморфных образцов.

В результате обработки экспериментальных данных с использованием методов математического моделирования количество элементарных дебаевских максимумов в спектрах ТСД возрастает. Установлено, что увлажнение пленок полиимида приводит к появлению дополнительных механизмов

релаксации, что сопровождается возникновением новых элементарных максимумов плотности тока на экспериментальных спектрах.

Заключение

По полученным результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

полиимид Р-ОДФО, вне зависимости от степени кристалличности, менее гигроскопичен, чем используемый в промышленности полиимид марки ПМ (1,55 % у Р-ОДФО против 2,30 % у ПМ). Следовательно, этот материал целесообразно использовать в условиях повышенной влажности и температуры;

с увеличением степени кристалличности



полиимида Р-ОДФО от 0 до 40 % гигроскопичность пленок возрастает от 1,07 до 1,55 %, что приводит к снижению времени релаксации заряда. По всей вероятности, это обусловлено изменением структуры пленки, появлением большого количества микропор и увеличением свободного объема в полимере;

по мере увеличения степени кристалличности исследуемого объекта спектры токов ТСД усложняются: появляются и возрастают низкотемпературные максимумы, что говорит о смещении области релаксации заряда в сторону низких температур и меньшей стабильности электретных

свойств материала;

увлажнение исследуемого материала приводит к изменению механизмов релаксации заряда, что сопровождается трансформацией спектров токов ТСД. Так, у аморфного материала появляется плечо в области низких температур.

Таким образом, установлено влияние влаги на процесс релаксации заряда в пленках полиимида Р-ОДФО с различной степенью кристалличности (СК), разработанного в Институте высокомолекулярных соединений РАН. Этот материал рекомендуется использовать в условиях повышенной влажности и температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдин В.Е., Светличный В.М. Влияние структуры и формы наночастиц наполнителя на физические свойства полиимидных композитов // Российский химический журнал. 2009. Т. 53. № 4. С. 75–85.
2. Yudin V.E., Svetlichny V.M., Shumakov A.N., Schechter R., Harel H., G. Marom. Morphology and mechanical properties of carbon fiber reinforced composites based on semicrystalline polyimides modified by carbon nanofibers // Composites: Part A. 2008. Vol. 39. No. 1. Pp. 85–90.
3. Itoh E., Iwamoto M. Electronic density of state in metal/polyimide Langmuir – Blodgett film interface and its temperature dependence // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. No. 4. Pp. 1790–1797.
4. Bessonov M.I., Zubkov V.A. Polyamide acids and polyimides: Synthesis, transformations, and structure. London: CRC Press, 1993.
5. Галичин Н.А., Борисова М.Э. Влияние частичных разрядов на спектры токов термостимулированной деполяризации // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. 2009. № 79. С. 120–127.
6. Галичин Н.А., Борисова М.Э. Влияние повышенной влажности на стабильность электретного состояния в полиимидных пленках // Электротехника. 2007. № 3. С. 24–28.
7. Gu Xu, Gryte C.C, Nowick A.S., Li S.Z., Pak Y.S., Greenbaum S.G. Dielectric relaxation and deuteron NMR of water in polyimide films // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. No. 11. Pp. 5290–5297.
8. Tu N.R., Kao K.C. High-field electrical conduction in polyimide films // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. No. 10. Pp. 7267–7275.
9. Raju G.G. Dielectrics in electric fields. New York: CRC Press, 2003. 568 p.
10. Борисова М.Э., Камалов А.М., Смирнова В.Е. Влияние степени кристалличности на релаксацию заряда в полиимидах Р-ОДФО // Высокмолекулярные соединения. А. 2018. Т. 60. № 3. С. 1–6.
11. He Z.Y., Du B.X., Li J., Xing Y.Q., Li A., et al. Surface charge behaviors of polyimide/Al₂O₃ nanocomposite films after water absorption // Proc. of the 1st Intern. Conf. on Dielectrics (ICD 2016). 3–7 July 2016. Montpellier (France). Pp. 301–304.
12. Melcher J., Daben Y., Arlt G. Dielectric effects of moisture in polyimide // IEEE Trans. Electr. Insulation. 1989. Vol. 24. No. 1. Pp. 31–38.
13. Галичин Н.А., Борисова М.Э. Влияние барьерного разряда на накопление влаги в полиимидных пленках. // Матер. XII Всерос. конф. по проблемам науки и высшей школы «Фундаментальные исследования и инновации в технических университетах». 14.05.2008, Санкт-Петербург. СПб.: Изд. СПбГПУ, 2008. С. 237–238.
14. Ma P., Zhang Y., Zheng F., An Z., Lei Q. Investigation of surface and bulk charge traps of polyimide film by using the photo-stimulated discharge method // Europhysics Letters. 2015. Vol. 109. No. 2. P. 27006.
15. Khazaka R., Locatelli M.L., Diahm S., Bidan P., Dupuy L., Grosset G. Broadband dielectric spectroscopy of BPDA/ODA polyimide films // J. Phys. D. Appl. Phys. 2013. Vol. 46. No. 6. P. 065501.

Статья поступила в редакцию 27.03.2018, принята к публикации 29.03.2018.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БОРИСОВА Маргарита Эдуардовна – доктор технических наук, профессор кафедры техники высоких напряжений, электроизоляционной и кабельной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vladimirl.borisov@gmail.com

КАМАЛОВА Алмаз Маратович – аспирант кафедры техники высоких напряжений, электроизоляционной и кабельной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
l.almaz.kamalov@gmail.com

ОРЛОВ Иван Денисович – студент Института энергетики и транспортных систем Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
ivaorlov@yandex.ru

СМИРНОВА Валентина Евгеньевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

199004, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
ves@hq.macro.ru

REFERENCES

- [1] V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyy, Vliyanie struktury i formy nanochastits napolnitelya na fizicheskiye svoystva poliiimidnykh kompozitov [Influence of the structure and the shape of filler's nanoparticles on the physical properties of polyimide composites]. Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 53 (4) (2009) 75–85.
- [2] V.E. Yudin, V.M. Svetlichnyi, A.N. Shumakov, et al., Morphology and mechanical properties of carbon fiber reinforced composites based on semicrystalline polyimides modified by carbon nanofibers, Composites: Part A. 39 (1) (2008) 85–90.
- [3] E. Itoh, M. Iwamoto, Electronic density of state in metal/polyimide Langmuir–Blodgett film interface and its temperature dependence, J. Appl. Phys. 81 (4) (1997) 1790–1797.
- [4] M.I. Bessonov, V.A. Zubkov, Polyamide acids and polyimides: Synthesis, transformations, and structure, CRC Press, London, 1993.
- [5] N.A. Galichin, M.E. Borisova, The influence of partial discharges on spectra of thermally stimulated depolarization currents, Izvestiya RGPU im. A.I. Gertsena. (79) (2009) 120–127.
- [6] N.A. Galichin, M.E. Borisova, Vliyanie povyshennoy vlazhnosti na stabilnost elektretного sostoyaniya v poliiimidnykh plenkach [The influence of elevated humidity on the electric state stability in polyimide films], Elektrotehnika. (3) (2007) 24–28.
- [7] Gu Xu, C.C. Gryte, A.S. Nowick, et al., Dielectric relaxation and deuteron NMR of water in polyimide films, J. Appl. Phys. 66 (11) (1989) 5290–5297.
- [8] N.R. Tu, K.C. Kao, High-field electrical conduction in polyimide films. J. Appl. Phys. 85 (10) (1999) 7267–7275.
- [9] G.G. Raju, Dielectrics in electric fields, CRC Press, New York, 2003.
- [10] M.E. Borisova, A.M. Kamalov, V.E. Smirnova, et al., The influence of crystallinity degree on the charge relaxation in R-BAPB polyimides, Polymer Science. 60A (3) (2018) 1–6.
- [11] Z.Y. He, B.X. Du, J. Li, et al., Surface charge behaviors of polyimide/Al₂O₃ nanocomposite films after water absorption, Proc. 1st Intern. Conf. on Dielectrics (ICD 2016), 3–7 July 2016, Montpellier (France) (2016) 301–304.
- [12] J. Melcher, Y. Daben, G. Arlt, Dielectric effects of moisture in polyimide, IEEE Trans. Electr. Insulation. 24 (1) (1989) 31–38.
- [13] N.A. Galichin, M.E. Borisova, Vliyanie baryernogo razryada na nakopleniye vlagi v poliiimidnykh plenkach [An influence of a barrier discharge on moisture accumulation in the polyimide films], Proc. of XII All-Russian Conf. on the Problems of Science and Higher School “Basic Research and Innovations in Technical Universities”, May 14, 2008, St. Petersburg,



Pp. 237–238.

[14] P. Ma, Y. Zhang, F. Zheng, et al., Investigation of surface and bulk charge traps of polyimide film by using the photo-stimulated discharge method, *Europhysics Letters*. 109 (2)

(2015) 27006.

[15] R. Khazaka, M.L. Locatelli, S. Diahm, et al., Broadband dielectric spectroscopy of BPDA/ODA polyimide films, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 46 (6) (2013) 065501.

Received 27.03.2018, accepted 29.03.2018.

THE AUTHORS

BORISOVA Margarita E.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
vladimirl.borisov@gmail.com

KAMALOV Almaz M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
l.almaz.kamalov@gmail.com

ORLOV Ivan D.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
ivaorlov@yandex.ru

SMIRNOVA Valentina E.

Institute of Macromolecular Compounds RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russian Federation
ves@hq.macro.ru