

Исследования структуры и конформаций звездообразных полимеров с фуллереновыми центрами ветвления, функционализированными карбонильными группами

© В.Т. Лебедев¹, Гу. Тörök², Л.В. Виноградова³

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

² Winger Research Institute for Physics, Institute for Solid State and Optics, Budapest, Hungary

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vlebedev@npri.spb.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучены звездообразные полистиролы (PS)₆C₆₀ в дейтеротолуоле, поверхность C₆₀-центра которых модифицировалась присоединением одной–трех полярных групп C=O. Обнаружено, что переход к низкой концентрации растворов (1.0 → 0.1 g/dl) приводил к изменению локальной конформации лучей на масштабах $R \sim 1/q \leq 1$ nm от клубкообразных к распрямленным фрагментам. Эффект усиливался при наличии одной–двух групп C=O на поверхности фуллеренов. Результаты обсуждаются в связи с влиянием фуллеренов на структуру растворителя.

Работа поддержана РФФИ (грант № 12-03-120-20-офи_м).

1. Введение

Полимерные производные фуллеренов C₆₀ — гибридные структуры, сочетающие специфику полимеров и фуллеренов (акцепторы электронов, сильно поляризующиеся, обладающие нелинейными оптическими свойствами, организуемые в растворах), перспективные для новых технологий (микроэлектроника, биология, молекулярная медицина) [1–6]. В гибридной структуре фуллерены способны играть роль активных центров, на поверхности которых можно организовать направленные химические процессы (нанореакторы) [7,8]. Для этого требуются макромолекулы с управляемой конформацией и структурой, такие как звезды с фуллереновым центром и лучами, формирующими оболочку вокруг фуллерена, размеры и плотность которой можно регулировать, варьируя молекулярные массы и полярность лучей, прививая к поверхности фуллерена функциональные группы [9–11]. Настоящая работа посвящена изучению звездообразных полистиролов (ПС) с C₆₀-центрами, несущими полярные карбонильные группы. Цель работы — выяснить, каким образом графтирование центров группами C=O и фактор концентрации полимера действуют на структуру и конформации звезд в растворах.

2. Эксперимент и анализ данных

Для получения звездообразных полимеров (ИВС РАН) синтезировали линейный полистириллитий (ПСЛ) методом анионной полимеризации стирола в бензоле (инициатор — олигостириллитий, степень полимеризации 6–8). Звездообразные фуллереносодержащие полистиролы (ФПС) (число лучей $f = 6$, масса каждого $M_{PS} = 3.7 \cdot 10^3$ по данным хроматографии) с центром

ветвления — фуллереном C₆₀ — получали методом его исчерпывающего графтирования цепями ПСЛ в смеси бензол–толуол при комнатной температуре и соотношении ПСЛ: C₆₀ = 6 : 1 [1,12]. Поверхность C₆₀ модифицировали, присоединяя карбонильные группы в количестве $n = 1–3$ (табл. 1). Образцы для нейтронных опытов готовили, растворяя ФПС в дейтеротолуоле (D-толуол), чтобы обеспечить контраст между полимером и растворителем. Исходные системы содержали $C \sim 1$ g/dl полимера, после измерений рассеяния растворы разбав-

Таблица 1. Параметры функции (1) в зависимости от концентрации полимеров (C), количества групп C=O (n): J — фактор, связанный с рассеивающей способностью цепей, D — показатель в законе рассеяния (1)

Номер образца (n)	C, g/dl	J, cm ⁻¹ ·nm ^{-D}	D
1(0)	1.10	0.0515 ± 0.0006	1.59 ± 0.06
1(0)	0.55	0.269 ± 0.0005	1.53 ± 0.09
1(0)	0.28	0.156 ± 0.0003	1.28 ± 0.11
1(0)	0.14	0.0099 ± 0.0004	1.08 ± 0.12
2(1)	0.97	0.0421 ± 0.0006	1.51 ± 0.07
2(1)	0.51	0.0239 ± 0.0005	1.39 ± 0.10
2(1)	0.27	0.0150 ± 0.0004	1.15 ± 0.11
2(1)	0.14	0.0100 ± 0.0003	1.22 ± 0.15
3(2)	1.04	0.0463 ± 0.0006	1.52 ± 0.07
3(2)	0.51	0.0233 ± 0.0004	1.33 ± 0.11
3(2)	0.26	0.0142 ± 0.0003	1.42 ± 0.12
3(2)	0.13	0.0098 ± 0.0004	1.03 ± 0.14
4(3)	1.09	0.0525 ± 0.0006	1.62 ± 0.06
4(3)	0.55	0.0280 ± 0.0004	1.62 ± 0.08
4(3)	0.27	0.0152 ± 0.0003	1.44 ± 0.11
4(3)	0.14	0.0095 ± 0.0003	1.21 ± 0.14

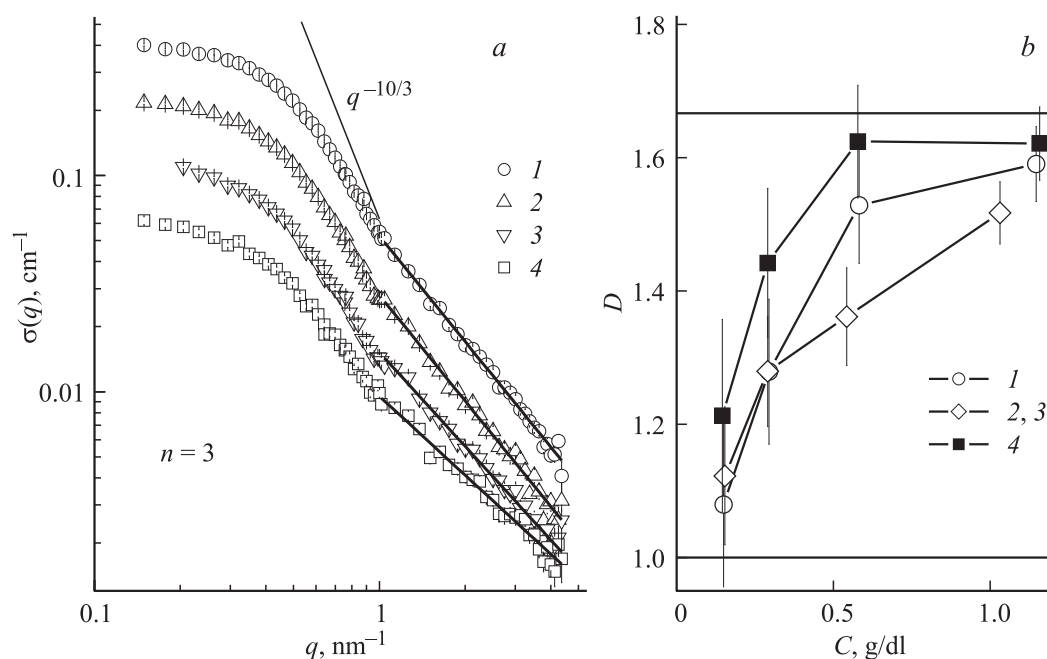


Рис. 1. *a*) Сечения растворов звезд $\sigma(q)$ с числом $n = 3$ карбонильных групп на фуллене C_{60} в зависимости от импульса при исходном содержании полимеров $C \sim 1$ g/dl (1) и концентрациях при разбавлении в 2, 4, 8 раз (2–4). Линии — функции аппроксимации J/q^D с параметрами $J(C, n)$, $D(C, n)$ (табл. 1). Показана модельная зависимость сечения $\sigma(q) \sim q^{-10/3}$ [25] для звездообразных полимеров. *b*) Показатели $D(C, n)$ в зависимости от концентрации полимеров: 1 — данные для звезд без карбонильных групп, 2, 3 — усредненные данные при $n = 1$ и 2, 4 — данные при $n = 3$.

ляли вдвое, повторяя опыты, и т.д. до концентрации $C \sim 0.1$ g/dl (табл. 1).

В растворах (20°C) измеряли рассеяние в диапазоне переданных импульсов $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.1\text{--}4$ nm $^{-1}$ ($\lambda = 0.386$ nm — длина волны нейтронов, θ — угол рассеяния, дифрактометр „Yellow Submarine“, ИФТТ, Будапешт). Трансмиссия растворов для нейтронов $\text{Tg} \approx 71\text{--}73\%$ была близкой к величине $\text{Tg} \approx 72\%$ для D-толуола. Таким образом, доля когерентного рассеяния на полимерах за пределы апертуры центральных ячеек детектора составляла $\sim 1\%$ от интенсивности исходного пучка, т.е. когерентное рассеяние можно было считать однократным.

Измеренные сечения $\Sigma(q) = \sigma(q) + B$ содержали когерентную часть $\sigma(q)$ и вклад некогерентного фона $B = \text{const}$, его вычитали из данных, анализируя импульсные зависимости сечений при $q \geq 1$ nm $^{-1}$. Поведение когерентных компонент $\sigma(q)$ показано на рис. 1, *a* на примере звезд с тремя группами C=O на центрах C_{60} при концентрациях $C \sim 0.1\text{--}1$ g/dl (данные для звезд без карбонильных групп и числе групп $n = 1, 2$ подобны приведенным на рис. 1). С уменьшением импульса сечения растут, демонстрируя выход на плато (рис. 1, *a*). Его уровень поднимается пропорционально концентрации, что указывает на отсутствие заметной агрегации полимеров при низких и умеренных концентрациях. Чтобы выделить когерентную компоненту сечений, данные $\Sigma(1)$ при $q \geq 1$ nm $^{-1}$ аппроксимировали функцией

$$\Sigma(q) = J/q^D + B. \quad (1)$$

В когерентной части сечения фактор $J(C, n)$ связан с рассеивающей способностью цепей и по мере разбавления систем убывает с уменьшением количества макромолекул в растворе (табл. 1). Показатель $D(C, n)$ характеризует локальную конформацию полимеров на масштабах $R \sim 1/q$ от размера звена до длины сегмента цепи в зависимости от концентрации C и количества карбонильных групп n на поверхности C_{60} (табл. 1, рис. 1, *b*). Его значения для линейных полимеров могут варьироваться от $D = 1$ для распрямленного фрагмента до $D_F = 5/3$ (показатель Флори, цепь с исключенным объемом в хорошем растворителе) и $D = 2$ для гауссового клубка. В данном случае при исходной концентрации систем ($C \sim 1$ g/dl) параметр $D \sim 1.5\text{--}1.6$ близок к показателю Флори $D_F = 5/3$. Следовательно, лучи в звездах имеют те же конформации, что и свободные цепи с исключенным объемом в хорошем растворителе. Однако при разбавлении растворов величина $D(C)$ падает, приближаясь к пределу для вытянутых цепей ($D \rightarrow 1$), что означает усиление взаимного отталкивания звеньев в лучах (улучшение растворимости фуллеренсодержащего полимера при низких концентрациях). Чтобы понять данный эффект, следует учитывать специфику взаимодействия фуллерена с растворителем.

Известно [13], что при добавлении фуллерена C_{60} в толуол ($10^{-4}\text{--}10^{-2}$ mass%) плотность раствора сначала уменьшается до минимума, но затем растет и становится выше плотности чистого растворителя (эффект $\sim 1\%$). Аналогичное поведение плотности наблюдалось и в других системах (C_{60} , C_{70} в бензоле, толуоле,

n-ксилоле) [14–17]. По данным рентгенографии [18] в ароматических растворителях существует ближний молекулярный порядок (периоды 0.6–0.7 nm и 1.3–1.4 nm при плотной и менее плотной упаковке). При введении фуллеренов (C_{60} , C_{70}) преобладающей становится именно рыхлая упаковка (снижение плотности). Она создается вокруг молекул фуллерена в результате эпитаксиального роста столбчатых структур из молекул растворителя на шестичленных циклах фуллерена [18].

В разбавленных растворах звезд ($C \sim 0.1$ g/dl) содержание фуллерена $C_F \sim 3 \cdot 10^{-3}$ mass% лежит в диапазоне указанных структурных превращений толуола под действием фуллерена [18]. Среднее расстояние $R_{\text{int}} \sim 30$ nm между C_{60} -центрами превышает оценку диаметра звезды ~ 20 nm при полностью вытянутых лучах. Звезда окружена значительным объемом растворителя, ее контакты с соседними частицами маловероятны, т. е. конформация звезды формируется как результат молекулярных взаимодействий в ее объеме. Тот факт, что лучи принимают вытянутые конформации (показатель $D \sim 1$, табл. 1, образцы № 1–4), можно объяснить ассоциацией растворителя на поверхности C_{60} в колоннообразные сборки, способствующие выстраиванию лучей по радиусу.

По сравнению с разбавленной системой при содержании полимера $C \sim 1$ g/dl объем сольватных оболочек вокруг него на порядок больше, а структура растворителя во всем объеме образца возмущена наличием макромолекул и их взаимодействиями. Это осложняет формирование на поверхности C_{60} -центров структур из молекул растворителя, стабилизирующих вытянутые конформации лучей. По этим причинам уже при концентрации $C \sim 0.5$ g/dl конформации лучей свернутые, $D \sim 1.3–1.6$ (рис. 1, *b*). При $C \sim 1$ g/dl среднее расстояние между центрами звезд сокращается до $R_{\text{int}} \sim 15$ nm, и между ними вероятны контакты (полуразбавленный раствор). В этих условиях лучи приближается по конформации к полимерным клубкам, что подтверждается значениями $D \sim 1.5–1.6$ на уровне показателя Флори $D_F = 5/3$ (рис. 1, *b*).

Кроме фактора концентрации полимера на конформации лучей в звездах влияют полярные группы $C=O$ на поверхности C_{60} . Присоединение одной-двух групп усиливает тенденцию локального распрямления лучей при снижении концентрации полимера, но присутствие трех групп на поверхности фуллерена, напротив, вызывает сворачивание лучей (рис. 1, *b*). Очевидно, группа $C=O$ на поверхности C_{60} способна поляризовать фуллерен и лучи, упорядочивая их конформации. Однако с увеличением числа групп $C=O$ в объеме звезды создается все более неоднородное поле, наводящее в фенильных группах ПС дипольные моменты различной величины и направления для разных звеньев. Поэтому дипольные силы между ними действуют как фактор разупорядочения и статистического сворачивания лучей.

Локальные конформационные свойства лучей сказываются на размерах звезд в целом. О размерах звезд можно

судить по спектрам молекулярных корреляций $\gamma(R)$, полученных Фурье-преобразованием [19,20] данных для сечений:

$$\begin{aligned} \gamma(R) &= (\Delta K V_1)^2 \langle \Delta n(0) \Delta n(R) \rangle \\ &= (1/2\pi)^3 \int \sigma(q) [\sin(qR)/(qR)] 4\pi q^2 dq. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь V_1 — объем звена ПС, $\Delta K = 4.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ — фактор контраста ПС в толуоле. Функция $\gamma(R)$ задана усредненным произведением отклонений численной концентрации звеньев $\Delta n(0)$, $\Delta n(R)$ в точках на расстоянии R . Поскольку растворы — изотропные системы, далее используются функции $G(R) = R^2 \gamma(R)$ парных корреляций частиц (звеньев, сегментов, лучей, звезд в целом) в сферических слоях на расстоянии радиуса R от некоторой центральной частицы (рис. 2).

Спектры $G(R)$ для звезд, исходных и модифицированных карбонильными группами, в диапазоне концентраций полимеров $C \sim 0.1–1$ g/dl демонстрируют интенсивный пик корреляций внутри звезд ($0 \leq R \leq 10$ nm). На рис. 2 показаны наиболее характерные спектры $G(R)$ (для исходных и самых разбавленных растворов). Ширина пика у основания соответствует диаметру ~ 10 nm, а позиция максимума $R_G \sim R^* \sim 3$ nm — радиусу инерции звезды (рис. 2). Корреляции большего масштаба $R \sim 10–20$ nm (на уровне единичного и удвоенного диаметра) связаны с возможными контактами/ближним порядком в расположении звезд (рис. 2). При содержании полимеров $C \sim 0.1–1$ g/dl эти корреляции выражены слабо, что подтверждает устойчивость растворов звезд.

При разбавлении исходных растворов до концентрации $C \sim 0.5$ g/dl не наблюдалось существенных изменений профилей спектров $G(R)$ относительно данных при $C \sim 1$ g/dl (рис. 2, *a*). При понижении концентрации до $C \sim 0.25$ g/dl начинает проявляться тонкая структура основного пика $G(R)$, хорошо выраженная при $C \sim 0.1$ g/dl в виде максимума на масштабах $R \leq 2$ nm, отражающего корреляции звеньев внутри отдельных лучей (рис. 2, *b*). Таким образом, при низких концентрациях лучи становятся различимыми в спектре корреляций звезды, так как в меньшей степени перекрываются в оболочке звезды при вытянутых локальных конформациях. Подобные спектры $G(R)$ с разделенными областями корреляций на уровне луча и звезды наблюдали для звезд с C_{60} -центром и стержневидными лучами-олигомерами (4–10 звеньев) при концентрации $C \sim 1$ g/dl [21]. В настоящей работе при таком же содержании полимера $C \sim 1$ g/dl для звезд не наблюдается расщепления основного пика, поскольку достаточно длинные лучи (~ 30 звеньев), обладая статистической гибкостью, образуют вокруг центра полимерную оболочку, видимую в спектре $G(R)$ как единый пик (рис. 2, *a*).

Интегрирование спектров $G(R)$ в пределах основного пика [19] позволяет оценить наблюдаемые радиусы инерции звезд R_{GE} в зависимости от концентрации систем и числа карбонильных групп на центрах, используя

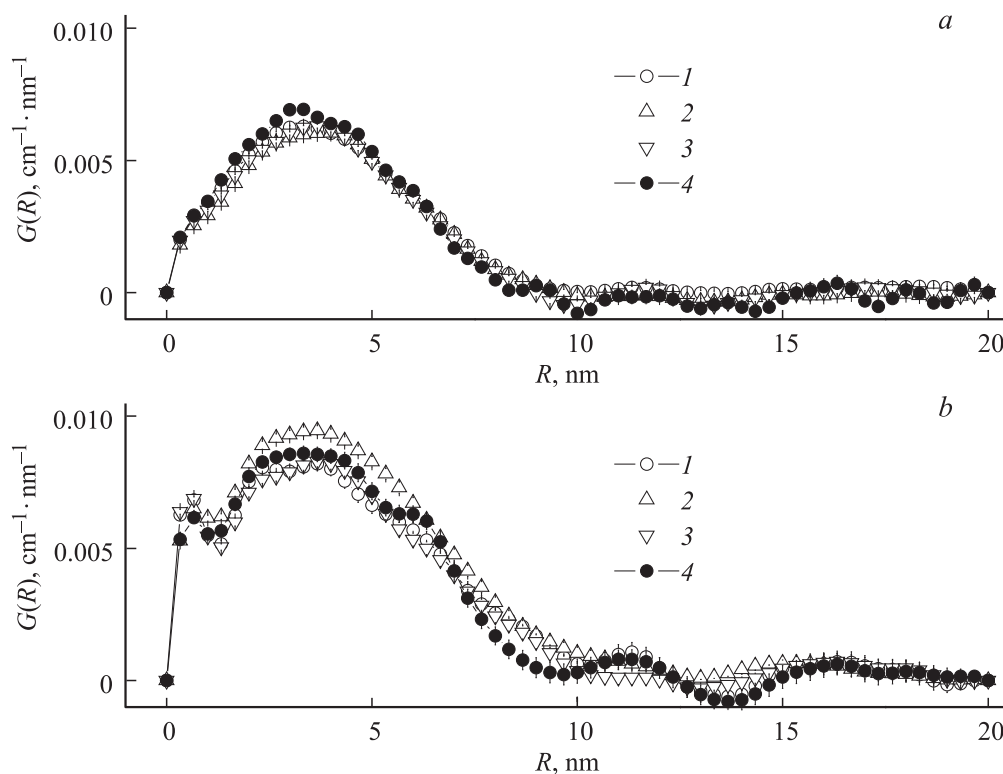


Рис. 2. Спектры корреляций $G(R)$ для растворов звезд с центром C_{60} без карбонильных групп (1) и с одной–тремя группами (2–4) при исходной концентрации полимеров ($C \sim 1$ g/dl) (a) и разбавлении систем ($C \sim 0.1$ g/dl) (b).

соотношение

$$R_{GE}^2 = (1/2) \left[\int R^2 G(R) dr \right] / G(R) dR. \quad (3)$$

Для исходных и графтированных карбонильными группами звезд получены концентрационные зависимости (рис. 3) наблюдаемых радиусов $R_{GE}(C)$, нормированных на значения радиусов частиц $R_G = R_{GE}(C \rightarrow 0)$ (табл. 2), в пределе линейной экстраполяции к нулевой концентрации полимера. Найденные значения $R_G \sim 3.3\text{--}3.4$ nm всего на $\sim 40\%$ ниже оценки размера звезды с вытянутыми лучами: $R_{GMAX} \approx L[(1 + r_F/L)^3 - (r_F/L)^3]^{1/2} \approx 5.4$ nm ($r_F \approx 0.5$ — молекулярный радиус C_{60} , L — контурная длина луча). Одновременно с этим величина $R_G \sim 3.3\text{--}3.4$ nm на $\sim 30\%$ выше радиуса инерции звезды $R_{GGST} = (AL/6)^{1/2}[(3f - 2)/f]^{1/2} \approx 2.7$ nm той же массы и функциональности ($f = 6$) с лучами в гауссовой конформации (модель Бенуа) [22]. Если сравнивать звезды, имеющие фуллереновые центры, с моделью Бенуа, то в гауссовом приближении привитые к C_{60} -центру лучи должны иметь увеличенный размер статистического сегмента $A_{ST} \approx (R_G/R_{GGST})^2 A \approx 3$ nm относительно его длины $A \approx 2$ nm в случае линейного ПС [23].

Следует также уточнить, что размер звезд R_G был найден из данных при низком содержании полимеров $C \sim 0.1\text{--}1$ g/dl, что важно при экстраполяции данных к пределу $C \rightarrow 0$. При более вы-

соком содержании $C \geq 1$ g/dl аналогичных звездообразных полимеров $(PS)_6C_{60}$ (молекулярная масса $M_{ST} \sim 2 \cdot 10^4$) в D-толуоле авторы [9] определили радиус инерции звезды $R_G = 2.6$ nm ниже оценки $R_{GGST} = (AL/6)^{1/2}[(3f - 2)/f]^{1/2} \approx 2.7$ nm в гауссовом приближении ($D = 2$) в противоречии с условиями хорошего растворителя, в котором лучи звезд, согласно [9], имеют конформацию, характеризуемую показателем $D \approx D_F = 5/3$ по Флори. В настоящей работе при содержании полимеров $C \sim 1$ g/dl параметр $D \approx 5/3$ (табл. 1), что согласуется с данными [9], но размер звезд $R_G \approx 3.3$ nm определен более корректно и превышает оценку по модели Бенуа [22].

В настоящее время при анализе структурных данных для звездообразных полимеров в хороших растворителях используют модель Дауда–Коттона [24] для много-

Таблица 2. Молекулярные массы (M_{ST}), радиусы инерции (R_G), значения второго вириального коэффициента (A_2) для звезд с исходным и модифицированным центром C_{60} при различном числе (n) групп $C=O$

n	$M_{ST} \cdot 10^{-4}$	R_g, nm	$A_2 \cdot 10^4, \text{cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$
0	1.74 ± 0.01	3.33 ± 0.03	3.96 ± 0.21
1	2.04 ± 0.01	3.40 ± 0.02	7.50 ± 0.26
2	1.91 ± 0.01	3.32 ± 0.03	7.35 ± 0.27
3	1.87 ± 0.01	3.27 ± 0.03	5.57 ± 0.36

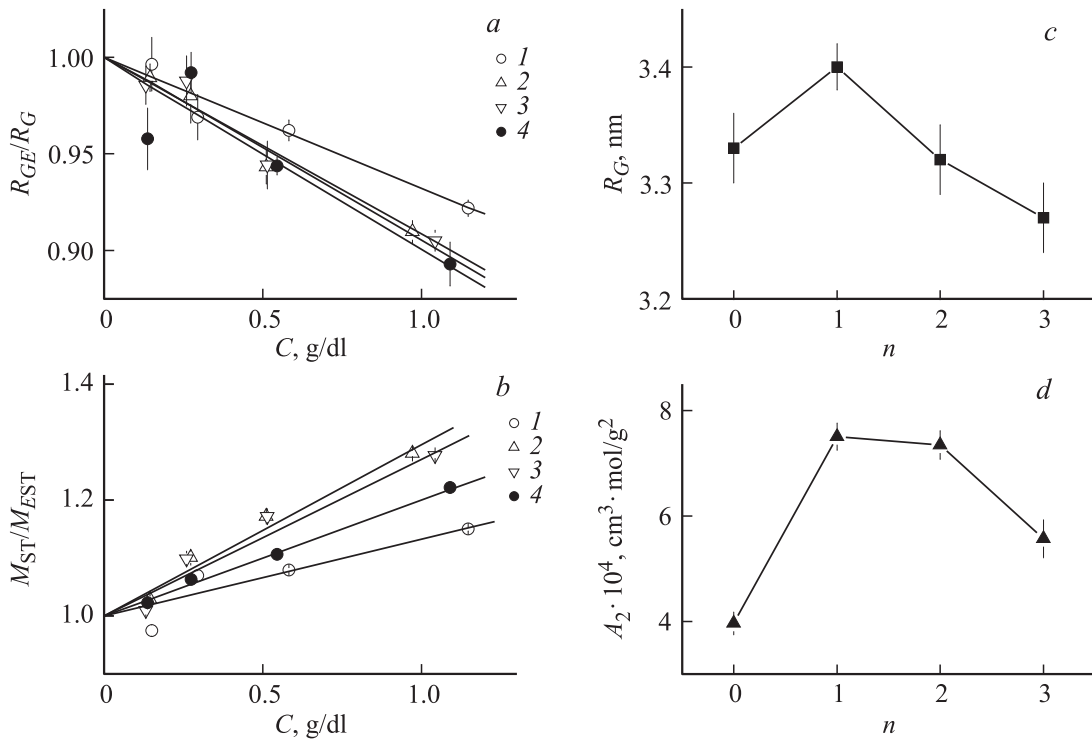


Рис. 3. Нормированные наблюдаемые радиусы $R_{GE}(C)/R_G$ (a) и обратные массы $M_{ST}/M_{EST}(C)$ (b) звезд в зависимости от концентрации растворов. 1 — данные для звезд без карбонильных групп, 2–4 — для звезд с одной–тремя группами. c, d — радиус инерции звезд $R_G(n)$ и второй вириальный коэффициент $A_2(n)$ в зависимости от числа групп C=O соответственно.

лучевых звезд ($f \sim 100$) и теорию [25] с асимптотикой сечений $\sigma(q) \sim q^{-10/3}$ в области импульсов ниже обратного радиуса инерции. В работе [9] данные рассеяния нейтронов для $(PS)_6C_{60}$ сравнивались с моделью Дауда–Коттона [24] и теорией [25], несмотря на малое число лучей $f = 6$. В силу этого применимость модели [24], рассматривающей звезду как градиентную структуру, в которой лучи выстроены от центра к периферии в виде последовательностей блоков растущего размера, была ограниченной. Это подтверждено в настоящей работе (рис. 1, a) сравнением сечений и модельной зависимости $\sigma(q) \sim q^{-10/3}$, не описывающей полученные данные.

Дальнейший анализ молекулярных корреляций в растворах звезд при интегрировании спектров $G(R)$ позволил оценить сечения растворов в пределе $q \rightarrow 0$ при каждой концентрации

$$\begin{aligned} \sigma_{0ST} &= 4\pi \int G(R) dR \\ &= [N_A C / M_{EST}] [f \Delta K V_{PS} + \Delta K_F V_F]^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь произведения $\Delta K_F V_F$, $\Delta K V_{PS}$ — вклады центра и лучей в рассеяние, V_{PS} и V_F — сухие объемы ПС-луча и молекулы фуллерена, ΔK и ΔK_F — факторы контраста для этих объектов. Из уравнения (4) находили наблюдаемые молекулярные массы звезд $M_{EST}(C)$ и путем линейной аппроксимации величин $M_{EST}^{-1} = M_{ST}^{-1} [1 + 2A_2 M_{ST} C]$ как функций концентрации определяли вириальный коэффициент A_2 и молеку-

лярную массу звезды $M_{ST} = M_F + f M_{PS}$, включающую массу фуллерена и лучей.

Полученные значения молекулярных масс $M_{SN} \sim 2 \cdot 10^4$ показывают (табл. 2), что в соответствии с условиями синтеза ($f = 6$) звезды действительно шестилучевые объекты. В растворе для них характерно отталкивание, о чем свидетельствует положительный вириальный коэффициент A_2 , причем отталкивание усиливается (A_2 растет) в результате присоединения группы C=O, размер частицы при этом увеличивается (рис. 3, c, d, табл. 2). Однако при большем числе групп ($n = 2-3$) тенденция меняется: размер звезд уменьшается, их взаимодействие ослабляется. Несмотря на то что звезды являются достаточно плотными объектами, что способствует их отталкиванию в растворе, они включают C_{60} -центры, склонные к кластеризации. Сложение этих факторов приводит к тому, что звезды проявляют даже менее сильные тенденции взаимного отталкивания, чем линейные аналоги в толуоле. Для звезд ФПС средняя по образцам величина вириального коэффициента $\langle A_2 \rangle \sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$ ниже параметра $A_2 \sim 7.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol/g}^2$ для линейных ПС с молекулярной массой $\sim 2 \cdot 10^4$ [26].

3. Заключение

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучено необычное поведение полимерных звезд при переходе к

разбавленным раствором, когда их фуллереновый центр, структурируя растворитель, стабилизирует распрямленные конформации лучей на сегментальном масштабе, а присоединение к фуллерену полярных (карбонильных) групп в зависимости от их количества может усиливать либо ослаблять указанные тенденции. Полученные результаты демонстрируют возможности управления конформационными свойствами полимеров при использовании фуллерена в роли активного структурирующего центра, действие которого может регулироваться путем модификации поверхности функциональными группами.

Список литературы

- [1] Y. Ederle, C. Mathis. *Macromolecules* **30**, 9, 2546 (1997).
- [2] Y. Ederle, C. Mathis. *Macromolecules* **30**, 15, 42 (1997).
- [3] V. Weber, M. Duval, Y. Ederle, C. Mathis. *Carbon* **36**, 5–6, 839 (1998).
- [4] L.Y. Chiang, L.Y. Wang, C.S. Kuo, J.G. Lin, C.Y. Huang. *Synth. Met.* **84**, 721 (1997).
- [5] L.V. Vinogradova, K.Yu. Amsharov, E.E. Kever, V.N. Zgonnik. *Polymer. Sci. A.* **45**, 8, 759 (2003).
- [6] C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu. *Prog. Polym. Sci.* **29**, 1079 (2004).
- [7] J.H. Youk, M.-K. Park, J. Locklin, R. Advincula, J.Yang, J.Mays. *Langmuir. Lett.* **18**, 7, 2455 (2002).
- [8] M. Filali, M.A.R. Meier, U.S. Schubert, J.-F. Gohy. *Langmuir* **21**, 7995 (2005).
- [9] C. Picot, F. Audouin, C. Mathis. *Macromolecules* **40**, 1643 (2007).
- [10] В.Т. Лебедев, Д.Н. Орлова, Е.Ю. Меленевская, В.В. Шамагин, Л.В. Виноградова. *ЖПХ* **84**, 2, 282 (2011).
- [11] В.Т. Лебедев, Gy. Török, Л.В. Виноградова. *ЖПХ* **84**, 3, 451 (2011).
- [12] Л.В. Виноградова, П.Н. Лавренко, К.Ю. Амшаров, В.Н. Згонник. *Высокомолекуляр. соединения А* **44**, 5, 750 (2002).
- [13] Н.В. Мекалова. *Фуллерены в растворах*. Уфим. гос. нефт. техн. ун-т, Уфа (2001). 107 с.
- [14] В.М. Гинзбург, Sh.Tuichiev. *J. Macromol. Sci. B* **44**, 517 (2005).
- [15] Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С.Х. Табаров. *Письма в ЖТФ* **33**, 15, 22 (2007).
- [16] Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев. *ЖПХ* **81**, 580 (2008).
- [17] Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С.Х. Табаров. *ЖПХ* **81**, 1027 (2008).
- [18] Б.М. Гинзбург, Ш. Туйчиев. *Кристаллография* **52**, 109 (2007).
- [19] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние*. Наука, М. (1986). 279 с.
- [20] D.I. Svergun. *J. Cryst.* **25**, 495 (1992).
- [21] В.Т. Лебедев, Gy. Török, Л.В. Виноградова. *Высокомолекуляр. соединения А* **55**, 1, 35 (2013).
- [22] H. Benoit. *J.Polymer Sci.* **11**, 507 (1953).
- [23] А.Е. Нестеров. *Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров*. Наук. думка, Киев (1984). Т. 1. 376 с.
- [24] M. Daoud, J.P. Cotton. *J. Phys. (France)* **43**, 531 (1982).
- [25] С.М. Marques, D. Izzo, T. Charitat, E. Mendes. *Eur. Phys. J. B* **3**, 353 (1998).
- [26] K. Huber, S. Bantle, P. Lutz, W. Burchard. *Macromolecules* **18**, 1461(1985).