Online journal "Fluorine notes" ISSN 2071-4807, Vol. 1(116), 2018

УДК 547.221

Формирование полимерных волноводов из α-фторакрилатов под действием УФ излучения без использования фотоинициатора

В.И. Соколов^{1,2}, Н.М. Битюрин³, С.И. Молчанова¹, А.В. Пикулин³, А.А. Тютюнов⁴, С.М. Игумнов⁴

 Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», 119333, Ленинский проспект, д. 59, г. Москва, Россия.

2 – Федеральное государственное учреждение "Федеральный научный центр научноисследовательский институт системных исследований Российской академии наук", 117218, Нахимовский просп., 36, к.1, Москва, Россия.

3 - Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук», 603950, ул. Ульянова, 46, БОКС - 120, г. Нижний Новгород, Россия.

4 – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова" Российской академии наук, 119991, ГСП-1, ул. Вавилова, 28 Москва, Россия.

Ключевые слова: фторсодержащие акрилаты, α-фтор акрилаты, радикальная полимеризация, фотополимеризация без фотоинициатора, полимерные волноводы

Аннотация

Синтезированы новые α-фторакриловые мономеры, имеющие степень фторирования более 83% и обладающие высокой оптической прозрачностью в телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 840, 1310 и 1550 нм. Мономеры характеризуются высокой активностью в процессе радикальной полимеризации, которая может быть самодобавления фотоинициаторов инициирована без специальных под лействием актинического излучения с длиной волны $\lambda \leq 260$ нм. Показано, что в процессе превращения жидкого мономера в полимер коэффициент поглощения композиции, представляющей собой раствор макромолекул полимера в соответствующем мономере, уменьшается (эффект просветления), что увеличивает глубину проникновения УФ излучения в композицию. Методом фотолитографии без применения каких-либо фотоинициаторов сформированы массивы полимерных интегрально-оптических волноводов из α-фтор акриловых мономеров.

1. Введение

Фторсодержащие полимеры перспективны для создания оптических волокон и различных фотонных устройств благодаря их высокой прозрачности во всех трех телекоммуникационных областях спектра вблизи 840, 1310 и 1550 нм [1 - 4]. Так, с применением фторированных полимеров были изготовлены интегрально – оптические волноводы, обладающие рекордно низким коэффициентом поглощения < 0.07 дБ/см в С –

диапазоне длин волн 1530 – 1565 нм [5]. Теоретические оценки предсказывают для аморфных перфторированных полимеров еще более низкий коэффициент поглощения 0.15 дБ/км вблизи 1550 нм [6]. Высокая прозрачность фторполимеров в видимой и ближней ИК областях спектра обусловлена тем, что положения обертонов валентных колебаний С-F связей сдвинуты в сторону больших длин волн по сравнению с положениями обертонов С–H связей, ответственных за поглощение в вышеуказанных спектральных областях [2]. Кроме того, фторсодержащие полимеры обладают низким показателем преломления [7], что обусловливает их более низкое светорассеяние [6]. Дополнительно, α-фторакриловые полимеры имеют повышенную ударопрочность, термо- и влагостойкость [8], они менее склонны к пожелтению, поскольку энергия С–F связи выше, чем энергия связи С–H.

Формирование полимерных волноводов и других элементов интегрально – оптических устройств обычно осуществляется с использованием радикальной фотополимеризации жидких мономеров или композиций (т.н. форполимеров) под действием УФ излучения при введении в них специальных фотоинициаторов (ФИ). Поглощая фотоны актинического излучения, молекула ФИ диссоциирует с образованием свободных радикалов, которые инициируют цепную реакцию радикальной полимеризации мономеров. Однако, использование фотоинициаторов может приводить к пожелтению полимера и ухудшению его оптической прозрачности, что является нежелательным. Кроме того, многие ФИ плохо растворяются в мономерах, имеющих высокую степень фторирования. С другой стороны, экспериментально [9 - 11] и теоретически с использованием квантово – химических расчетов [12] было показано, что под действием высоко энергетичных фотонов молекулы ряда метакриловых и акриловых мономеров могут переходить в электронно-возбужденное состояние с образованием свободных радикалов, приводя к само-инициированию радикальной полимеризации. Это открывает новые возможности в развитии оптических технологий формирования полимерных фотонных устройств.

В настоящей работе впервые показано, что α-фтор акриловые алифатические мономеры, имеющие степень фторирования более 90%, могут полимеризоваться без использования фотоинициатора под действием актинического излучения с длиной волны $\lambda \le 270$ нм. При этом в процессе раскрытия двойных С=С связей и превращения молекул мономера в уменьшение макромолекулы полимера происходит коэффициента поглощения композиции. Это приводит к увеличению глубины проникновения УФ актинического излучения, что позволяет формировать волноводы с более высоким аспектным отношением. Ранее эффект просветления был продемонстрирован только ЛЛЯ метакриловых и акриловых мономеров типа метилметакрилата [10, 11]. Методом УФ фотолитографии без использования фотоинициатора изготовлены массивы интегральнооптических полимерных волноводов из фторсодержащих α-фтор акрилатов.

2. Эксперименты и обсуждения

2.1. Синтез фторсодержащих α-фторакрилатов

Для того, чтобы акрилаты имели максимально высокую оптическую прозрачность в телекоммуникационных областях длин волн, особенно в С – диапазоне спектра 1530 – 1565 нм, следует повышать их степень фторирования. С другой стороны, они должны иметь высокую активность в процессе радикальной фотополимеризации, что позволяет формировать полимерные волноводы с использованием УФ фотолитографии или прямого лазерного рисования. Чтобы удовлетворить этим требованиям, мы синтезировали афторакриловые мономеры на основе третичных спиртов, имеющие степень фторирования более 83%. Мономеры гомологического ряда

CH2=CF-COO-C(CF3)2-(CF2)m-CF3,

где m = 0, 1, 3, 5, были получены по методу [8] реакцией хлорангидрида с алкоголятами третичных спиртов с последующим дехлорированием образующихся сложных эфиров. Мономеры (1) представляют собой прозрачные бесцветные жидкости с низкой вязкостью, хорошо растворимые друг в друге. Некоторые свойства этих мономеров и соответствующих гомополимеров представлены в Табл. 1.

Табл. 1. Свойства фторсодержащих мономеров (1) и соответствующих гомополимеров. n_D – показатель преломления на длине волны $\lambda = 589.3$ нм, измеренный при 20⁰C.

Мономер CH ₂ =CF-COO-C(CF ₃) ₂ -(CF ₂) _m -CF ₃	m = 0	<i>m</i> = 1	<i>m</i> = 3	<i>m</i> = 5
Степень фторирования, %	83.3	85.7	88.9	90.9
<i>n</i> _D (мономер)	1.3159	1.3157	1.3136	1.3121
<i>n</i> _D (полимер)	1.3475	1.3470	1.3451	1.3438
Т _{кип} , град С (при давлении Р, мм. рт. ст.)	5 (10)	27 (10)	75 (10)	20(1)
Твердость по Шору по шкале D (полимер)	83 ± 2	81 ± 2	79 ± 2	77 ± 2

Типичные спектры поглощения α-фторакриловых мономеров и соответствующих гомополимеров приведены на Рис. 1. Видно, что коэффициент поглощения составляет 0.02, 0.04 и 0.1 дБ/см на длинах волн 840, 1310 и 1550 нм соответственно. Такой низкий коэффициент поглощения обусловлен высокой степенью фторирования α-фторакрилатов, которая достигает 90.9%.



2.2. Изготовление форполимеров из α-фторакрилатов

Процесс формирования полимерных волноводов под действием УФ актинического излучения осуществляется более эффективно, если исходный мономер обладает достаточно высокой вязкостью. Поскольку мономеры (1) характеризуются низкой вязкостью, перед использованием их необходимо загустить. Загущение может быть осуществлено контролируемым образом путем нагрева мономеров до температуры 55 – 60

⁰С и выдерживания при этой температуре в течении 3 – 4-х часов. Для ускорения процесса в мономеры можно добавить небольшое количество термоинициатора (например, динитрила азоизомасляной кислоты в весовой концентрации < 0.1%).

Загущение α -фторакрилатов до требуемой вязкости может быть также выполнено путем их фотополимеризации без использования каких-либо фотоинициаторов под действием УФ излучения с длиной волны $\lambda < 260$ нм. Действительно, мономеры (1) имеют широкую интенсивную полосу поглощения вблизи 200 нм, хвост которой простирается до 300 нм, см. Рис. 2. Представленные на Рис. 2 спектры поглощения получены путем измерения коэффициентов пропускания $T_0(\lambda)$ и $T_1(\lambda)$ кварцевых кювет толщиной L = 1 мм, заполненных чистым растворителем (гексаном) и гексаном с небольшим количеством растворенного в нем мономера. При этом

$$T_0 = A e^{-\alpha_{gexan}L}, T_1 = A e^{-(\alpha_{gexan} + \alpha_{monomer})L},$$
(2)

где α_{gexan} и α_{monomer} – коэффициенты поглощения УФ света в гексане и растворенном в нем мономере соответственно, A – коэффициент, учитывающий отражение света от границ кюветы. Из (2) легко рассчитать спектральную зависимость $\alpha_{\text{monomer}}(\lambda)$ по формуле

$$\alpha_{monomer} = \ln(T_0 / T_1) / L, \qquad (3)$$

где *L* - длина кюветы. Интенсивная полоса поглощения вблизи 200 нм обусловлена электронными переходами в сопряженной системе C=C-C=O акриловых мономеров [12].



Контроль вязкости форполимера может быть осуществлен непосредственно с помощью вискозиметра или по изменению показателя преломления, см. Рис. 3б ниже. Отметим, что гомополимеры, изготовленные из мономеров гомологического ряда (1), легко растворяются в этих мономерах, что позволяет создавать композиции с требуемой вязкостью путем смешивания полимера и мономера в определенных весовых соотношениях.

2.3. Само-инициирование реакции радикальной полимеризация α-фторакрилатов без использования фотоинициаторов

Для того, чтобы установить, возможно ли само-инициирование радикальной полимеризации в α -фтор акрилатах и определить пороговую длину волны, ниже которой УФ излучение может запускать процесс полимеризации, мы освещали мономеры (1) излучением гелий – кадмиевого (325 нм) и неодимового (4-я гармоника, 263 нм) лазера, а также излучением Хе лампы с использованием полосовых интерференционных светофильтров. Экспериментально установлено, что полимеризация α -фтор акрилатов может быть инициирована светом с длиной волны $\lambda < 260$ нм, что близко к значению 267 нм, полученному для акрилатов с использованием квантово – химических расчетов [12].

В процессе фотополимеризации, который сопровождается раскрытием двойных C=C связей в молекулах мономера и их превращением в макромолекулы полимера, происходит уменьшение коэффициента поглощения, что приводит к увеличению глубины проникновения УФ излучения в композицию. Ранее эффект просветления был продемонстрирован экспериментально на примере метакриловых и акриловых мономеров [10, 11] и описан теоретически [16]. Здесь мы впервые исследуем данный процесс в α -фтор акрилатах.

Мономеры (1) без добавления фотоинициатора помещались в кварцевую кювету толщиной 1 мм и освещались слабоинтенсивным актиническим излучением в диапазоне длин волн 250 – 270 нм, которое вырезалось из широкополосного спектра Хе лампы с помощью интерференционного фильтра. На Рис. За представлена зависимость коэффициента пропускания $T(\lambda)$ УФ света через кювету с мономером CH₂=CF-COO-C(CF₃)₂-(CF₂)₃-CF₃, а на Рис. 36 – зависимость показателя преломления n_D этого мономера от времени экспонирования t. Видно, что в процессе полимеризации кривая $T(\lambda)$ смещается в коротковолновую область спектра, что свидетельствует о просветлении композиции. При этом ее показатель преломления монотонно возрастает. Такие же эффекты наблюдались и для других мономеров гомологического ряда (1). Как следует из Рис. 3, кинетика радикальной фотополимеризации α -фторакрилатов характеризуется временем индукции, в течение которого процесс образования радикалов под действием УФ излучения конкурирует с процессом их тушения ингибитором (вероятно кислородом, растворенным в мономере). После периода индукции наступает этап лавинообразного нарастания конверсии, за которым следует этап насыщения.



Рис. 3. Зависимость коэффициента пропускания $T(\lambda)$ УФ света через кварцевую кювету толщиной 1 мм с мономером CH₂=CF-COO-C(CF₃)₂-(CF₂)₃-CF₃ (а) и показателя преломления n_D мономера (б) при различных временах экспонирования t ($t_0 = 0$, $t_1 = 5$ мин, $t_2 = 10$ мин, $t_3 = 15$ мин, $t_4 = 20$ мин, $t_5 = 25$ мин).

Мы связываем увеличение показателя преломления с усадками композиции, а просветление - с раскрытием двойных C=C связей в ходе радикальной фотополимеризации. Действительно, на Рис. 4 приведены коэффициенты пропускания $T(\lambda)$ мономера CH₂=CF-COO-C(CF₃)₃ в специально сконструированной микро кювете толщиной ≈ 10 мкм при увеличении времени *t* экспонирования. Видно, что в ходе фотополимеризации полоса поглощения с центром вблизи 207 нм исчезает, что свидетельствует об уменьшении концентрации C=C связей в композиции.



2.4. Формирование массивов полимерных волноводов из фторсодержащих αфторакрилатов методом УФ фотолитографии

Показатель преломления $n_{\rm D}$ полимеров, изготовленных из α -фторакрилатов (1), варьируется в пределах от $n_{\rm min} = 1.3438$ до $n_{\rm max} = 1.3475$ (см. Табл. 1), поэтому с их помощью можно формировать волноводы с числовой апертурой $NA = \sqrt{n_{\rm max}^2 - n_{\rm min}^2}$ до 0.1.

Кроме того, мономеры хорошо сополимеризуются, что позволяет путем их смешивания в определенных весовых соотношениях формировать волноводы с заданной *NA*. Массивы волноводов были изготовлены из вязких композиций (форполимеров) с высоким и низким показателем преломления *n*. Композиция с низким *n* для буферного и покровного слоев изготавливалась из мономера CH₂=CF-COO-C(CF₃)₂-(CF₂)₅-CF₃, а композиция с высоким *n* для световедущей жилы - из мономера CH₂=CF-COO-C(CF₃)₃. После формирования на кремниевой подложке полимерного буферного слоя, на него тонким слоем наносилась композиция для световедущей жилы, накрывалась фотошаблоном (кварцевая пластина с хромовым покрытием, в котором сформирован рисунок волноводов) и освещалась УФ излучением в диапазоне $\lambda = 250 - 270$ нм при плотности мощности 100 мВт/см². Затем сборка разделалась, и сформированная волноводная структура промывалась в органическом растворителе для удаления остатков незаполимеризованной композиции. После этого волноводы закрывались полимерным покровным слоем с низким показателем для удаления остатков незаполимеризованной композиции. После этого волноводы закрывались полимерным покровным слоем с низким показателем преломления, который полимеризовался под действием УФ излучения.

Выбор оптимальной длины волны актинического излучения имеет важное значение при формировании полимерных волноводов. Если глубина проникновения УФ света в полимер меньше целевой высоты световедущей жилы, то волновод не может быть сформирован. С другой стороны, если глубина проникновения много больше высоты жилы, только часть актинического излучения участвует в процессе ее отверждения. Другая его часть, вследствие рассеяния и отражения от подложки, может попадать в темновые участки под фотошаблоном и инициировать в них процесс полимеризации, что приводит к ухудшению разрешающей способности метода. На Рис. 5 показан спектр коэффициента поглощения света $\alpha(\lambda)$ для мономера CH₂=CF-COO-C(CF₃)₃ и соответствующего гомополимера. Из Рис. 5 следует, что глубина проникновения света с длиной волны 260 нм в мономер по уровню 0.5 составляет 18 мкм, а в полимер – 140 мкм. Принимая во внимание эффект просветления можно заключить, что УФ излучение с длиной волны 260 нм оптимально для формирования полимерных волноводов с высотой световедущей жилы от 50 до 100 мкм. Для формирования волноводов с меньшей высотой целесообразно использовать более коротковолновое излучение, имеющее меньшую глубину проникновения.



Учитывая увеличение показателя преломления композиции в процессе полимеризации (см. Рис. 3б) можно ожидать, что при отверждении световедущей жилы будет происходить самоканалирование актинического излучения. Схема этого процесса иллюстрируется на Рис. 6 и заключается в следующем. При освещении УФ светом инициируется процесс радикальной полимеризации композиции под свободными от хрома участками фотошаблона. В результате ее показатель преломления в этих областях возрастает до значения $n_{light} > n_{dark}$, где n_{dark} - показатель преломления композиции в темновых участках. Таким образом, в освещенных участках (на отрезке AB, см. Рис. 6) формируется область с более высоким показателем преломления, в которой УФ актиническое излучение может удерживаться за счет отражения от границ областей с n_{light} и n_{dark} .



На Рис. 7 приведена фотография массива волноводов, изготовленных из α-фтор акрилата CH₂=CF-COO-C(CF₃)₃ методом УФ фотолитографии без фотоинициатора. Ширина жил и

расстояние между ними составляют 50 мкм, высота равна 25 мкм. Такие волноводы могут быть использованы для создания различных интегрально-оптических устройств, например, высокоскоростной оптической шины передачи данных для микропроцессорных вычислительных систем на печатной плате [15].



Волноводы, изображенные на Рис. 7, были сформированы на воздухе, т.е. не предпринималось никаких мер по уменьшению ингибирующего влияния кислорода, растворенного в форполимере. При проведении процесса радикальной полимеризации в инертной атмосфере (например, в атмосфере азота или гелия) можно ожидать увеличения скорости фотополимеризации и уменьшения индукционного периода.

3. Заключение

Показано, что реакция радикальной полимеризации α -фторакриловых мономеров может быть инициирована без применения какого – либо фотоинициатора путем воздействия УФ излучения с длиной волны $\lambda \leq 260$ нм. При этом наблюдается просветление композиции в УФ диапазоне спектра, связанное с раскрытием двойных С=С связей и превращением молекул мономера в макромолекулы полимера. Методом УФ фотолитографии через фотошаблон без ФИ сформированы массивы полимерных интегрально – оптических волноводов с шириной 50 мкм и высотой 25 мкм. Для формирования волноводов с меньшей высотой целесообразно использовать более коротковолновое излучение, имеющее меньшую глубину проникновения в композиции на основе α -фторакрилатов.

Благодарности

Работа частично выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-29-05407 офи_м. А. Пикулин и Н. Битюрин благодарят Федеральное Агенство Научных Организаций за финансовую поддержку в рамках государственного задания ИПФ РАН, проект № 0035-2014-0019.

Литература

1. Zhou M. Low-loss polymeric materials for passive waveguide components in fiber optical telecommunication // Opt. Eng. 2002 V. 41, № 7. P. 1631-1643.

2. Groh. W. Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers // Makromol. Chem. 1988. V. 189, P. 2861 – 2874.

Online journal "Fluorine notes" ISSN 2071-4807, Vol. 1(116), 2018

3. Ma B.H., Jen A.K.-Y., Dalton L.R. Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices // Advanced materials. 2002. V. 14, № 19. P. 1339 – 1365.

4. Li G., Wang J., S. G, Jian X., Wang L., Zhao M. Synthesis and characterization of fluorinated crosslinkable poly(phthalazinone ether)s bearing tetrafluorostyrene groups for optical waveguides // Polymer Journal. 2010. V. 42, P. 880–886.

5. Yeniay A., Gao R., Takayama K., Gao R., Garito A. F. Ultra-low-loss polymer waveguides // Journal of Lightwave Technology. 2004. V. 22, № 1. P. 154 – 158.

6. Tanio N., Koike Y. What is the most transparent polymer? // Polymer Journal. 2000. V. 32, N_{2} 1. P. 43 – 50.

7. Groh W., Zimmermann A. What is the lowest refractive index of an organic polymer? // Macromolecules. 1991. V. 24, P. 6660 – 6663.

8. Богуславская Л.С., Пантелеева И.Ю., Морозова Т.В., Карташов А.В., Чуваткин Н.Н. αфтор акрилаты. Синтез, свойства и применение // Успехи химии. 1990. Т. 59 (9), С. 1555 – 1575.

Boguslavskaya L S, Panteleeva I Yu, Morozova T V, Kartashov A V, Chuvatkin N N. α -Fluoroacrylates: synthesis, properties and use // Russ. Chem. Rev. 1990. V. 59 (9), C. 906 – 917.

9. Scherzer T. Photopolymerization of acrylates without photoinitiators with short-wavelength UV radiation: a study with real-time Fourier transform infrared spectroscopy // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2004. V. 42, P. 894-901.

10. Scherzer T. VUV-induced photopolymerization of acrylates // Macromol. Chem. Phys. 2012. V. 213, P. 324 – 334.

11. Alexandrov A.P., Muraviov S.V., Babina N.A., Bityurin N.M. Formation of 3D dielectric structures by initiating polymerization with the fourth harmonic of a Nd laser // Proceedings of SPIE. 2001. V. 4423. P. 74 - 78.

12. Bauer F., Decker U., Naumov S., Riedel C. Photoinitiator - free UV curing and matting of acrylate-based nanocomposite coatings: Part 3 // Progress in organic coatings. 2014. V. 77, P. 1085-1094.

13. Eldada L., Shacklette L.W. Advances in polymer integrated optics // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2000. V. 6, N_{2} 1. P. 54 – 68.

14. Oh M.C., Kim K.J., Chu W.S., Kim J.W., Seo J.K., Noh Y.O., Lee H.J. Integrated photonic devices incorporating low-loss fluorinated polymer materials // Polymers. 2012. V. 3, P. 975-997.

15. Игумнов С.М., Соколов В.И., Меньшиков В.К., Мельник О.А., Бойко В.Э., Дьяченко В.И., Никитин Л.Н., Хайдуков Е.В., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Фторсодержащие мономеры и полимеры со специальными свойствами для интегральной оптики и фотоники // Доклады Академии наук, Химия. 2012. Т. 446, № 3. С. 288 – 293.

Igumnov S.M., Sokolov V.I., Men'Shikov V.K., Mel'Nik O.A., Boiko V.E., Dyachenko V.I., Nikitin L.N., Khaidukov E.V., Yurkov G.Yu., Buznik V.M. Fluorinated monomers and polymers with specific properties for integrated optics and photonics // Doklady Chemistry. 2012. T. 446, № 1. P. 183 – 187.

16. Bityurin N., Pikulin A., Alexandrov A. Modeling of bleaching wave regime of UV laser polymerization of acrylates without initiators // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 208-209, P. 481 – 485.

Online journal "Fluorine notes" ISSN 2071-4807, Vol. 1(116), 2018

Сведения об авторах.

Автор для переписки - Соколов Виктор Иванович, Viktor I. Sokolov, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences, Leninsky ave. 59, 119333 Moscow, Russia, Scientific Research Institute of System Analysis, 117218, Nakhimovsky Ave., 36, building 1 Moscow, Russia, visokol@rambler.ru.

Битюрин Никита Михайлович, Nikita M. Bityurin, Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, Ul'yanov St. 46, 603950 Nizhny Novgorod, Russia, bit@appl.sci-nnov.ru.

Молчанова Светлана Игоревна, Svetlana I. Molchanova, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences, Leninsky ave. 59, 119333 Moscow, Russia, cbeta34@ya.ru.

Пикулин Александр Викторович, Alexander V. Pikulin, Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, Ul'yanov St. 46, 603950 Nizhny Novgorod, Russia, pikulin@ufp.appl.scinnov.ru.

Тютюнов Андрей Александрович, Andrey A. Tyutyunov, Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova St. 28, 119991, GSP-1, Moscow, V-334, Russia, tuytuynov@rambler.ru.

Игумнов Сергей Михайлович, Sergey M. Igumnov, Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova St. 28, 119991, GSP-1, Moscow, V-334, Russia, igumnov01@yandex.ru.