

ТИМОФЕЕВА Виктория Андреевна

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В
УСЛОВИЯХ ОБЪЕМНОЙ И ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПО ДАННЫМ
АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва-2005



Работа выполнена в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук
Соловьева Анна Борисовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Зеленецкий Александр Николаевич

кандидат химических наук
Рудой Виктор Моисеевич

Ведущая организация:

Химический факультет Московского
государственного университета
им. М.В.Ломоносова

Защита состоится “7“ декабря 2005 г. в 15 час. на заседании Диссертационного Совета Д 217.024.01 в Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова» по адресу: 105064, Москва, ул. Воронцово поле, д.10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского
физико-химического института им. Л.Я.Карпова.

Автореферат разослан “7“ ноября 2005 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 217.024.01
кандидат физико-математических наук



С.Г. Лакеев

2006-4
18048

219:468

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) открывают новые возможности в контроле структуры полимерных систем на субмикронных пространственных масштабах, что необходимо для разработки и создания новых материалов различного функционального назначения. АСМ может давать прямую информацию о морфологии и структурных превращениях полимеров и полимерных систем, физических свойствах поверхности материала наnano- и микроскопических масштабах. Использование АСМ методов тем более актуально, что при стремлении к миниатюризации функциональные свойства различных систем и устройств в большей степени определяются поверхностными, а не объемными характеристиками. При этом метод АСМ позволяет контролировать влияние модификаций и технологических обработок на структуру полимера в процессе получения из него конечного материала. Важно, что такие исследования можно проводить не только в вакууме, но и в газообразной или жидкой среде.

Особенности поверхностных структур полимерных материалов, анализируемые методом атомно-силовой микроскопии, отражают динамику формирования морфологии твердотельных систем, которая определяется способом приготовления или модификации материала, параметрами дисперсности наполнителя, режимами смешения, обработки и т.д. Поэтому сопоставление получаемых методом АСМ структурно-динамических параметров поверхности исходных полимеров с аналогичными параметрами конечного материала позволяет делать выводы о специфике формирования системы на разных стадиях, а также устанавливать корреляции между структурой поверхности полимеров и наполненных систем с их функциональными свойствами.

Свойства поверхности определяют многие важные функциональные характеристики полимеров и композитов – адгезию, смачиваемость, фрикционную способность, биосовместимость и др.

Понимание изменений, происходящих в структуре и свойствах полимеров на границе раздела фаз важно и с точки зрения получения тонких и ультратонких покрытий, функционально активных тонких пленок (гетерогенных катализаторов, мембран и т.д.), а также при создании композиционных материалов, содержащих в своем составе различные неорганические наполнители.

Цель работы. Установление с использованием АСМ структурных изменений на субмикронных масштабах поверхности полимеров в процессе их поверхностной и объемной модификации, в том числе, при получении электропроводящих композиций полипропилена с шунгитовыми наполнителями (с содержанием углерода 98, 30 и 2,5 мас.%), в процессе получения на основе пленок полипропилена порфирина содержащих фотокатализических систем, при формировании трековых мембран на стадии химического травления пленок полизилентерефталата (ПЭТФ) после предварительной ионной бомбардировки.

Основные задачи исследования

1. Установить зависимость электрофизических и физико-механических свойств композиций полипропилен – шунгитовый наполнитель (ПП-ШН) от особенностей структуры поверхности при вариации содержания и типов ^{и.с. национальная}

2. Выявить особенности формирования структуры поверхности порфириносодержащих фотокаталитических систем на основе полипропилена на разных стадиях поверхностного модифицирования пленок ПП (плазмохимическая обработка, прививочная сополимеризация, иммобилизация порфирина).

3. Определить характер структурных перестроек поверхности пленок ПЭТФ на стадии химического травления после ионной бомбардировки в процессе формирования на их основе трековых мембран с различной степенью пористости.

Научная новизна работы

1. На основе анализа данных АСМ и ДСК показано, что с увеличением содержания всех типов ШН в композициях ПП-ШН происходит уменьшение (от 80 до 2 мкм) размеров сферолитов ПП и возрастание степени кристалличности с 50 до 70%.

2. Показано, что введение в ПП шунгитовых наполнителей с содержанием углерода от 98 до 2,5 % позволяет получать электропроводящие композиции со значениями удельной электропроводности σ_{dc} до $\sim 10^2$ (ом·см)⁻¹, а также увеличить адгезию к внешним субстратам композиций ПП-ШН. При этом деформационное поведение композиций ПП-ШН соответствует системам с высоким уровнем межфазной адгезии.

3. Установлены структурные изменения поверхности пленок ПП на разных стадиях формирования на их основе порфириносодержащих фотокаталитических систем – при активации поверхности ПП в условиях инициирования плазменного разряда (кислородная плазма, система плазма – раствор электролита), пост-активационной прививки полярных мономеров и последующей иммобилизации порфиринов. Показано, что при прививочной сополимеризации акриламида, винилпиридина и стирола на поверхности ПП формируются аморфные фазы соответствующих полимеров.

4. Показано, что при формировании ультрафильтрационных трековых мембран на стадии химического травления пленок ПЭТФ, предварительно подвергнутых ионной бомбардировке, происходят локальные перестройки структуры поверхности с образованием пор при плотной укладке окружающих поры наносферолитов.

5. Наряду с обычно используемыми характеристиками структуры поверхности полимерных систем – средним значением шероховатостей и дисперсии этой величины, введен дополнительный параметр структуры – длина корреляции, характеризующая средние размеры областей, на которых величины микрошероховатостей взаимосвязаны.

На защиту выносятся:

Экспериментальные данные

- по влиянию типа и содержания шунгитового наполнителя на структуру поверхности композиций ПП-ШН, полученные методом атомно-силовой микроскопии;
- по влиянию содержания и типа шунгитового наполнителя на механические свойства композиций ПП-ШН (модуль упругости, предел текучести, удлинение при разрыве, ударная вязкость, адгезионная прочность), а также на степень кристалличности полипропилена;
- по электрофизическим свойствам (удельная электропроводность на

- постоянном токе) двойных (ПП-ШН) и тройных (ПП-ШН с этилен-пропиленовым каучуком или резиновой крошкой) композиций;
- по формированию структуры поверхности порфирина содержащих фотокаталитических систем на основе пленок полипропилена на разных стадиях поверхностного модифицирования (обработка в условиях инициирования плазменного разряда, прививочная сополимеризация, иммобилизация порфирина), полученные методом атомно-силовой микроскопии;
 - по изменению структуры поверхности пленок полиэтилентерефталата на стадии химического травления после предварительной ионной бомбардировки при формировании на их основе трековых мембран с различной степенью пористости, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

Практическая значимость.

- Введение шунгитового наполнителя в ПП позволило получить электропроводящие (ПП-ШН) композиции со значениями $\sigma_{dc} \sim 10^{-2}$ (ом·см)⁻¹ с повышенными (по сравнению с ненаполненным ПП) модулем упругости и адгезионной прочностью к различным внешним субстратам, а также тройные (ПП-ШН-этилен-пропиленовый каучук) композиции с повышенной ударной вязкостью.
- Показаны возможности использования АСМ для контроля структурных перестроек поверхности полимеров при формировании трековых мембран на стадии химического травления после ионной бомбардировки.
- Введение длин корреляции L в качестве дополнительного параметра поверхности полимерных систем, наряду с шероховатостью поверхности h и ее дисперсией σ_h , позволяет более адекватно параметризовать поверхность полимерных систем.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях:

XXII International Conference «Mechanics of Composite Materials» (Riga, 2002); Prague Meeting on Macromolecules «Electrical and Related Properties of Polymers» (Prague 2002); III International Conference «New Carbon and Composite Materials» (Ustron, Poland, 2004); Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале XXI века» (Черноголовка, 2000); XII и XIII симпозиумы «Современная химическая физика» (Туапсе, 2000, 2001); научная конференция ИХФ РАН, отделение полимеров и композиционных материалов (Звенигород, 2001, 2005); 11-я международная конференция студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2005); Российское совещание по органической минералогии «Органическая минералогия 2005» (Петрозаводск, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ и 15 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, описания результатов и их обсуждения, изложенных в 4-х главах, выводов, а также списка литературы, включающего литературных ссылок. Работа изложена на 122 страницах, включает 5 таблиц и 53 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Глава 1. Литературный обзор: Метод АСМ в анализе поверхности полимерных материалов.

Анализируются новые возможности в исследовании структуры поверхности полимерных материалов, которые открывает атомно-силовая микроскопия по сравнению с электронно-микроскопическими методами. Эти возможности связаны с получением информации о структурных изменениях поверхности, происходящих в условиях как поверхностного, так и объемного модифицирования полимерных материалов.

Глава 2. Объекты и методы исследования.

2.1. Объекты исследования.

2.1.1. Композиционные системы на основе полипропилена.

Анализировались двойные и тройные композиции на основе ПП. Использовали изотактический полипропилен со следующими характеристиками: показатель текучести расплава 2,2 г/10 мин (при нагрузке 2,1 кг и температуре 190°C), плотность 0,92 г/см³, удельная электропроводность $\sigma_0 \sim 10^{-16}$ (ом см)⁻¹.

В качестве наполнителя использовали измельченные на вибрационном истирателе шунгитовые породы Карелии.¹ Шунгиты - минералы сложного состава, основные компоненты которых – некристаллический углерод, алюмосиликаты и кварц. Содержание углерода в шунгитах меняется от 98 до 2,5 мас.%. В работе были использованы шунгитовые наполнители с содержанием углерода 98% (ШН-98), 30% (ШН-30) и 2,5% (ШН-2,5)². Характеристики использованных ШН представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики шунгитовых наполнителей. [Понькина Н А , Дюккиев Е Ф, Пунка А П , Туполов А Г // Шунгитовые породы Карелии Петрозаводск Карелия, 1981 с 105; Соловьева А Б, Рожкова Н Н, Глаголев Н Н, Зайченко Н Л, Тимашев С Ф // Журнал физической химии. 1999. Т.73. №2. с. 299.]

Показатели	ШН-98	ШН-30	ШН-2,5
Размер частиц, мкм	1-90	0,5-10	1-20
Удельная поверхность, м ² /г	9,3	19	1,6
Кислотные группы, мг экв/г	0,073	0,124	0,054
Экстрагируемые органические соединения, мас.%	0,042	0,126	0,025

Объемное содержание Φ шунгитовых наполнителей в двойных композициях варьировалось от 1 до 50 об.%. В тройные композиции помимо ПП и ШН, вводились эластомерные компоненты – этилен-пропиленовый каучук (СКЭПТ) с содержанием (8%) диенового сомономера марки Royalen-539 и резиновая крошка (РК) с размером частиц ~ 200 мкм, полученная методом упруго-деформационного измельчения (УДИ).

Все композиции получали смешением в расплаве на лабораторном смесителе типа «Брабендер» (10 мин при 190°C) в присутствии стабилизаторов

¹Шунгитовые наполнители предоставлены Институтом геологии Карельского научного центра РАН

²Шунгитовые породы с содержанием углерода 2,5% называют также лидитами

термоокислительной деструкции. Образцы формировали прессованием между полиимидными пленками при температуре 190°C под давлением 10 МПа с последующим охлаждением водой со скоростью охлаждения 20°C в мин, а также кристаллизацией из расплава полимера, помещаемого между поверхностями пластинок слюды (кристаллизация на слюде)

2.1.2. Пленки полипропилена с привитыми на поверхности полиакриламидом, поливинилпиридином и полистиролом и иммобилизованным тетрафенилпорфирином (ТФП)³.

Исходная пленка изотактического полипропилена имела толщину 20 мкм. Прививочную сополимеризацию виниловых и акриловых мономеров осуществляли после обработок поверхности ПП пленок в условиях инициирования низкотемпературного плазмохимического разряда. Использовались *обработки в кислородной плазме* пониженного давления и *в системе «тлеющий разряд атмосферного давления - раствор электролита»*. При обработке ПП пленки кислородной плазмой тлеющий разряд постоянного тока возбуждали при парциальном давлении кислорода 0,23 мм рт. ст. в проточном цилиндрическом реакторе. Пленку с размерами (20×95) мм² размещали на термостатированной стенке реактора. Ток разряда составлял 30 мА, объемная скорость потока газа – 2,1 см³/с, время обработки – 60 секунд. Во втором случае полимерный образец с размерами (20×75) мм², закрепленный в держателе из полиметилметакрилата, размещался в 0,5 N водном растворе KCl на глубине 3 мм. Объем раствора составлял 70 мл. Анод из бронзы располагался над поверхностью электролита на расстоянии 2–4 мм, а медный катод погружался в раствор. При разности потенциалов 1кВ инициировался поток электронов с поверхности электролита, что приводило к образованию в электролите активных частиц, в основном радикалов OH[·], H[·] и сольватированных электронов, способных к окислению фрагментов ПП и образованию активных центров на поверхности пленки. Ток разряда составлял 30 мА, время обработки – 15 мин.

Прививочную сополимеризацию проводили в термостате при температуре 60 - 80°C в течение 3 - 6 часов, помещая активированные пленки ПП в растворы акриламида, винилпиридина и стирола в воде, хлороформе и этаноле, соответственно. Количество привитого мономера контролировали методом ИК МНПВО спектроскопии, а также по электронным спектрам поглощения в УФ области ($\lambda=220$ -350 нм) на спектрофотометре «Lambda 20» фирмы Perkin Elmer.

На модифицированную поверхность *иммобилизовали* безметалльный 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (ТФП) и его комплекс с Zn (ZnТФП). Иммобилизацию проводили, выдерживая модифицированный ПП в растворе ТФП ($\sim 10^{-5}$ моль/л) в хлороформе при комнатной температуре в течение суток. Количество иммобилизованного порфирина определяли по электронным спектрам поглощения пленки в видимой области ($\lambda=350$ -700 нм).

Фотогенерацию синглетного кислорода с эмиссией в газовую фазу в присутствии модифицированных ПП пленок с иммобилизованным ТФП исследовали методом полупроводниковых сенсоров⁴. Полупроводниковый

³ Модификация проведена в Ивановском государственном химико-технологическом университете

⁴ Метод разработан в Лаборатории адсорбции активных частиц в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова

детектор представлял собой поликристаллическую пленку оксида цинка, нанесенную на кварцевую трубку. Кинетические параметры фотогенерации синглетного кислорода определяли в условиях установившегося адсорбционного равновесия между синглетной и триплетной формами кислорода. Скорость генерации синглетного кислорода оценивали по постоянному сигналу полупроводникового сенсора, соответствующему стационарной концентрации $^1\text{O}_2$, при непрерывном освещении образца.

2.1.3. Пленки ПЭТФ и ультрафильтрационные трековые мембранны.

Исследовали исходную пленку ПЭТФ толщиной 10 мкм, полученную при двусосной вытяжке, а также трековые мембранны⁵ на ее основе со средним размером пор ~ 50 нм с пористостью ~ 2 и 6%, определенной, как отношение суммарной площади пор к общей площади мембранны.

Трековые мембранны получали при облучении исходных пленок полиэтилентерефталата пучком высокозергетичных (250 МэВ) ионов ^{84}Kr и последующем щелочном травлении. Облучение образцов перпендикулярным к поверхности пучком высокозергетичных (250 МэВ) ионов ^{84}Kr осуществлялось на циклотроне У-400. Потоки ионов (флюенс) J варьировались в пределах от $J \sim 10^8$ ионов·см $^{-2}$ до $J \sim 10^9$ ионов·см $^{-2}$. Облученные пленки выдерживали в 1 N растворе NaOH при 60°C.

2.2. Методы исследования.

2.2.1. Для получения АСМ-изображений использовали сканирующий зондовый микроскоп *Stema*⁶ и сканирующий зондовый микроскоп MultiModeTM Nanoscope Ша⁷. АСМ-исследования проводили в полуkontakteчной моде (tapping mode) в режимах «высоты» (топографии) и «фазового контраста». Режим топографии фиксирует изменение амплитуды колебаний кантилевера из-за вариаций рельефа поверхности, режим фазового контраста фиксирует сдвиг фазы колебаний кантилевера при его взаимодействии с участками поверхности, имеющими различные локальные физико-механические свойства (модуль упругости, адгезия и д.р.). Все измерения проводили кантилевером серии *NSG 11* (типа *B*, радиус закругления 10 нм).

2.2.2. Степень кристалличности и температуру кристаллизации ПП в композициях с ШН определяли методом ДСК с использованием сканирующих калориметров DuPont 910 и Perkin-Elmer DSC7. Для расчета степени кристалличности α ПП использовали соотношение $\alpha = \Delta h / \Delta h_o$, где Δh - теплота плавления, рассчитанная из площади пика плавления образца, ограниченной базовой линией, отнесенная к навеске полимера, $\Delta h_o = 165$ Дж/г – удельная теплота плавления полностью кристаллического полимера.

2.2.3. Механические испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине “Инстрон 1122” фирмы “Instron Ltd.” методом одноосного растяжения. Из полученных диаграмм растяжения рассчитывали модуль упругости E , предел текучести σ_t и предельное удлинение при разрыве ε_p .

⁵ Получены в лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований им Г Н Флерова

⁶ NT-MDT, г. Зеленоград.

⁷ Digital Instruments/Veeco Metrology Group

Для определения ударной вязкости a по Изоду на образцах с надрезом использовали маятниковый копер (ГОСТ 19109-84). Ударную вязкость рассчитывали по формуле $a = A/bS_k$, кДж/м², где A - энергия удара, затраченная на разрушение образца, b -ширина образца, S_k - толщина образца под надрезом.

2.2.4. Испытания на адгезионную прочность проводили на многогнездовом адгезиометре при комнатной температуре методом «выдергивания» (pull-out) стальной проволоки диаметром 150 мкм, предварительно вводимой в расплав композиций. Значения адгезионной прочности τ определяли по формуле

$\tau_t = F/S_t$, кг/мм², где F_t – нагрузка, $S_t = \pi d_l l$ – площадь адгезионного соединения, d_l – диаметр волокна, l – длина адгезионного соединения.

2.2.5. Измерение электропроводности композиций⁸ на постоянном токе σ_{dc} проводили потенциометрическим (четырехэлектродным) методом (ГОСТ 20214-74). Изменяя напряжение на выходе источника питания, измеряли ток в цепи I и падение напряжения на участке между электродами U . Расчет σ_{dc} проводился по формуле: $\sigma_{dc} = \operatorname{tg} \alpha I/S$, где I – расстояние между электродами, S - площадь поперечного сечения образца, $\operatorname{tg} \alpha$ - тангенс угла наклона зависимости $I(U)$. Значения порога протекания Φ^* определяли на основе аппроксимации экспериментальной зависимости $\sigma_{dc}(\Phi)$ с использованием соотношения $\sigma_{dc} \sim (\Phi - \Phi^*)^{1.9}$.

2.2.6. Рентгеновские исследования⁹ структуры ПЭТФ проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре с линейным координатным детектором¹⁰. Источником рентгеновского излучения служила трубка БСВ29Си с Ni-фильтром (длина волны излучения СиК, $\lambda = 0.154$ нм). Рентгеновский пучок фокусировался стеклянным зеркалом, коллимировался при помощи щелей и падал на исследуемые образцы перпендикулярно их плоскости (съемка «на просвет»). При этом размер рентгеновского пучка в плоскости образца составлял $\sim (0.2 \times 5)$ мм².

Глава 3. Взаимосвязь функциональных свойств шунгитонаполненного ПП с особенностями его структуры.

3.1. Влияние степени наполнения на особенности структуры поверхности композиций ПП-ШН.

3.1.1. Данные АСМ по изменению структуры поверхности композиций с ростом объемного содержания ШН.

Особенности структурной организации наполненных полимерных систем наиболее отчетливо выявляются при исследовании композиций, полученных при кристаллизации из расплава полимера, помещенного между пластинами слюды (рис. 1-4). На рис. 1 приведено изображение участка поверхности исходного ПП. Всю видимую площадь занимает сферолит, размеры которого составляют ~ 80 мкм. При этом отчетливо фиксируется ламеллярная структура сферолита (рис. 1б).

⁸ Измерения проводили в Институте синтетических полимерных материалов РАН и в Институте радиотехники и электроники (Фрязинское отделение) РАН

⁹ Измерения проводили в Институте биохимической физики РАН

¹⁰ Изготовлен в Объединенном институте ядерных исследований им Г Н Флерова (г Дубна)

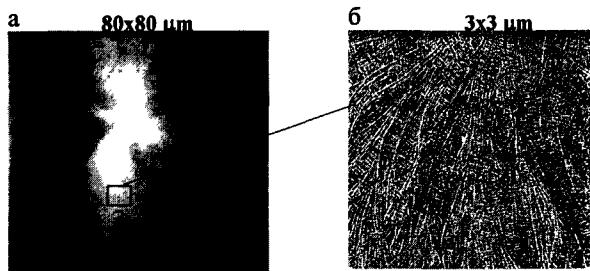


Рис 1 ACM-изображения в режиме топографии участков поверхности исходного ПП (кристаллизация на слюде).

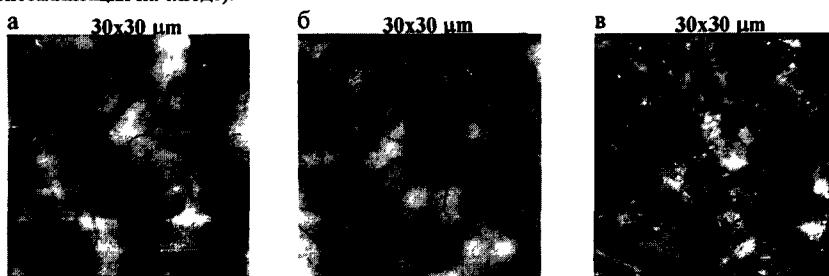


Рис 2 ACM-изображения в режиме топографии участков поверхности шунгитонаполненного ПП (кристаллизация на слюде) с разным содержанием SHN-30: 6,0 (а); 14,0 (б); 45,5 (в) об %

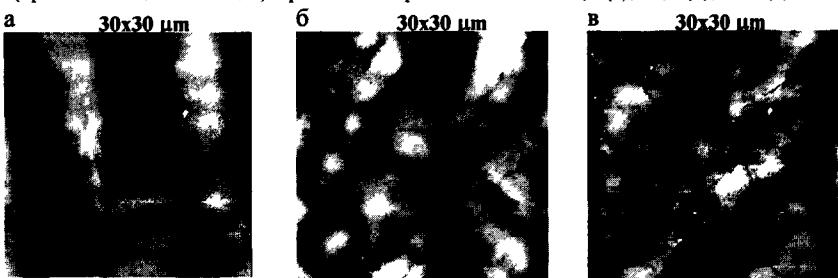


Рис 3 ACM-изображения в режиме топографии участков поверхности шунгитонаполненного ПП (кристаллизация на слюде) с разным содержанием SHN-98: 5,0 (а); 14,0 (б); 41,0 (в) об %

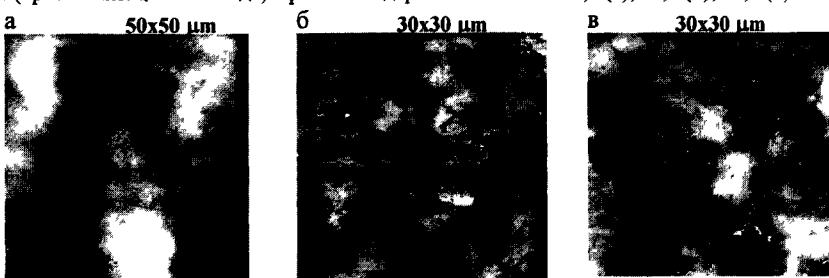


Рис 4 ACM-изображения в режиме топографии участков поверхности шунгитонаполненного ПП (кристаллизация на слюде) с разным содержанием SHN-2,5: 5,0 (а); 10,0 (б), 40,0 (в) об %

При введении ШН в ПП структура поверхности композиции существенно изменяется по сравнению со структурой поверхности исходного полимера. При этом фиксируемые изменения, которые проявляются, прежде всего, в уменьшении размеров сферолитов ПП (выделено пунктиром), зависят от типа и содержания ШН. В наибольшей степени, как это следует из сопоставления рис. 2-4, эффект уменьшения размеров сферолитов ПП с ростом содержания ШН проявляется для ШН-30. В этом случае характерные размеры сферолитов ПП составляют ~ 2 мкм при $\Phi \approx 45$ об.%

Качество АСМ-изображений заметно ухудшается при анализе поверхности образцов ПП и ПП-ШН, полученных при прессовании. Для примера на рис. 5(а, б) приведены АСМ-изображения таких образцов – исходного ПП и композиции ПП-ШН-98 (41,2 об.%). Анализ соответствующих изображений показывает, что общая закономерность – уменьшение размеров сферолитов ПП с ростом содержания ШН, обнаруженная при исследовании изображений поверхности образцов ПП-ШН, полученных при кристаллизации на слюде, сохраняется и для образцов, полученных при прессовании.

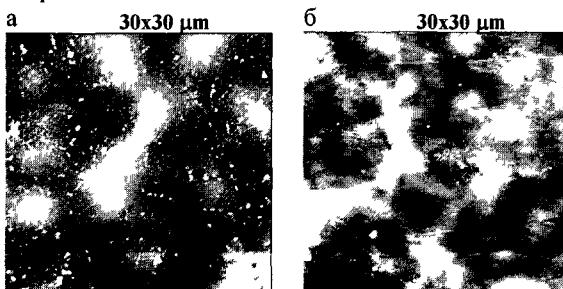


Рис 5 АСМ-изображения участков поверхности в режиме топографии: исходный ПП (а); композиция, содержащая 41,2 об.% ШН-98 (б). Образцы получены при прессовании при температуре 190⁰С и давлении 10 МПа

Фиксируемые различия в структуре поверхности образцов ПП-ШН, полученных при разных способах приготовления, связаны с сильно неравновесными условиями формирования пленок ПП-ШН под давлением по сравнению с образцами, кристаллизующимися между ограничивающими их пластинаами слюды. Поскольку характер изменения структуры композиции при возрастании Φ сохраняется для прессованных пленок и пленок, полученных при кристаллизации на слюде, для качественных заключений о взаимосвязи структуры и функциональных характеристиках композиций ПП-ШН была использована совокупность АСМ-изображений, представленных на рис. 1-4.

3.1.2. Параметры структуры поверхности композитов ПП-ШН.

Используемые атомно-силовые микроскопы позволяют получать оцифрованные профили микронеоднородностей поверхности исследуемых композиций. Эти профили имеют хаотический вид. Обычно в качестве параметров поверхности на основе имеющейся совокупности оцифрованных данных вычисляются средняя величина шероховатостей h и дисперсия этой величины σ_h . Однако для характеристики состояния поверхности композиций знание этих

параметров может оказаться недостаточным. Для анализа структуры поверхности в данной работе введен дополнительный параметр – длина корреляции L , характеризующая средний размер области взаимосвязанности (взаимозависимости) величины микрошероховатостей. Этот параметр рассчитывается по программе Фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) на основе измеряемых профилей шероховатости $h(x,y)$ при расчете так называемых структурных функций и показывает, на каком расстоянии теряется взаимосвязь (память) измеряемых величин шероховатостей. Или иначе: начиная с какой длины фрагмента измеряемого профиля («скана») можно рассчитывать среднеквадратичное отклонение (дисперсию) для фиксируемых профилей микрошероховатостей поверхности. [Тимашев С Ф // Теор основы хим технологии 2000 т 34 № 4 сс 1-14]

Были проанализированы АСМ данные, полученные для полипропилена и его композиций с ШН-98 с содержанием 5 и 30 об.%, приготовленных прессованием при температуре 190°C и давлении 10 МПа.

Таблица 2. Величины параметров поверхности, полученных методом ФШС.
(Разброс в величинах L составлял ~ 20%)

Параметр	ПП исходный	ПП-ШН-98 (5 об.%)	ПП-ШН-98 (30 об. %)
L , мкм	3,33	3,55	12,64
h , нм	115,3	319,5	752,4
σ_h , нм	32,3	59,7	278,3

Из приведенных данных следует, что система ПП-ШН по структурно-динамическим параметрам представляет собой более «скоррелированную» (с большим дальним порядком) систему по сравнению с исходным ПП. Такая структура с большей внутренней организацией указывает на значительную роль межфазных взаимодействий в расплаве ПП-ШН в процессе формирования композита. Как будет показано ниже, полученные результаты согласуются с обнаруженным феноменом увеличения степени кристалличности шунгитонаполненного ПП по сравнению с исходным изотактическим ПП.

3.1.3. Степень кристалличности шунгитонаполненного ПП.

Введение всех типов ШН ($\Phi \geq 10$ об.%) в ПП приводит к росту температуры кристаллизации и степени кристалличности ПП.

На рис. 6а представлены зависимости температуры кристаллизации T_{cp} полипропилена от объемного содержания ШН. Максимальное увеличение T_{cp} наблюдалось в присутствии ШН-30 (кривая 2) и составило ~ 15°C. При этом оказалось, что в присутствии шунгитовых наполнителей сужается температурный интервал кристаллизации ПП, что свидетельствует об активности шунгитовых наполнителей как зародышеобразователей. Этот эффект также наиболее выражен для систем ПП-ШН-30, в связи с чем можно полагать, что ШН-30 обладает наиболее высокой способностью к зародышеобразованию по сравнению с ШН-98 и ШН-2,5.

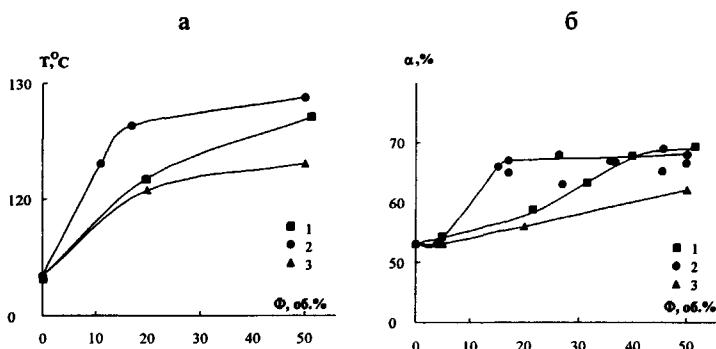


Рис. 6 Зависимости температуры кристаллизации (а) и степени кристалличности (б) ПП от объемного содержания ШН: ШН-98 (1), ШН-30 (2), ШН-2,5 (3)

Проявление активности ШН как зародышеобразователей при взаимодействии с ПП можно связать с наличием в составе шунгитов экстрагируемых органических соединений (алифатические насыщенные кетоны и сложные эфиры, имеющие разветвленное строение, с незначительной примесью ароматических соединений), обеспечивающих, как будет показано ниже, высокое адгезионное взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей. Наибольшее содержание экстрагируемых веществ наблюдалось для ШН-30 (0,126 мас.% по сравнению с 0,042 и 0,025 мас.% у ШН-98 и ШН-2,5, соответственно).

На рис. 6б представлены зависимости степени кристалличности ПП от величины Φ для разных типов ШН. Видно, что во всех случаях величина α возрастает с увеличением содержания ШН. При этом максимальное повышение степени кристалличности (~ 15 -16 %) достигалось в композициях ПП с ШН-30 и ШН-98. Для ШН-98 соответствующая величина Φ составила 40 об.%(кривая 1), в случае ШН-30 предельное повышение α достигалось при $\Phi \approx 10$ -15 об.% и практически не изменялось при дальнейшем увеличении содержания наполнителя (кривая 2). Медленнее всего степень кристалличности ПП возрастала в присутствии ШН-2,5 (кривая 3).

Полученные зависимости можно связать с выявленным на основе данных АСМ уменьшением размеров сферолитов по мере возрастания объемного содержания Φ шунгитового наполнителя. В наибольшей степени эти эффекты – возрастание степени кристалличности и уменьшение размеров сферолитов, выражены для систем ПП-ШН-30. Следует отметить также, что размеры сферолитов в этих системах отличаются меньшими разбросами по величинам, что свидетельствует о большей однородности формирующейся кристаллической фазы ПП в присутствии ШН-30 (по сравнению с другими типами ШН).

3.1.4. Физико-механические свойства композиций ПП-ШН.

Как показали механические испытания, модуль упругости E шунгитонаполненного ПП значительно возрастает с увеличением содержания ШН (рис. 7а). В диапазоне $\Phi = 1$ - 10 об.% композиции с ШН-30 по сравнению с

другими ШН характеризуются несколько более высокими значениями модуля упругости, но при более высоких Φ тип ШН слабо влияет на величину E композиции. На рис. 7б приведена зависимость предела текучести σ_t от содержания шунгитовых наполнителей в композициях. Характер концентрационной зависимости σ_t для наполненных полимеров обычно определяется уровнем адгезионной связности компонентов. Значения предела текучести композиций ПП с ШН заметно превышают расчетные значения для систем с нулевой адгезией, предполагающей отслоение всех включений при разрыве. Видно, что с увеличением Φ предел текучести для всех исследуемых композиций снижается слабо, а в присутствии ШН-30 при малых значениях Φ (до 5 об.%) наблюдается даже повышение σ_t . Такой характер зависимостей $\sigma_t(\Phi)$ может быть связан с высокой адгезией частиц ШН к полимерной матрице.

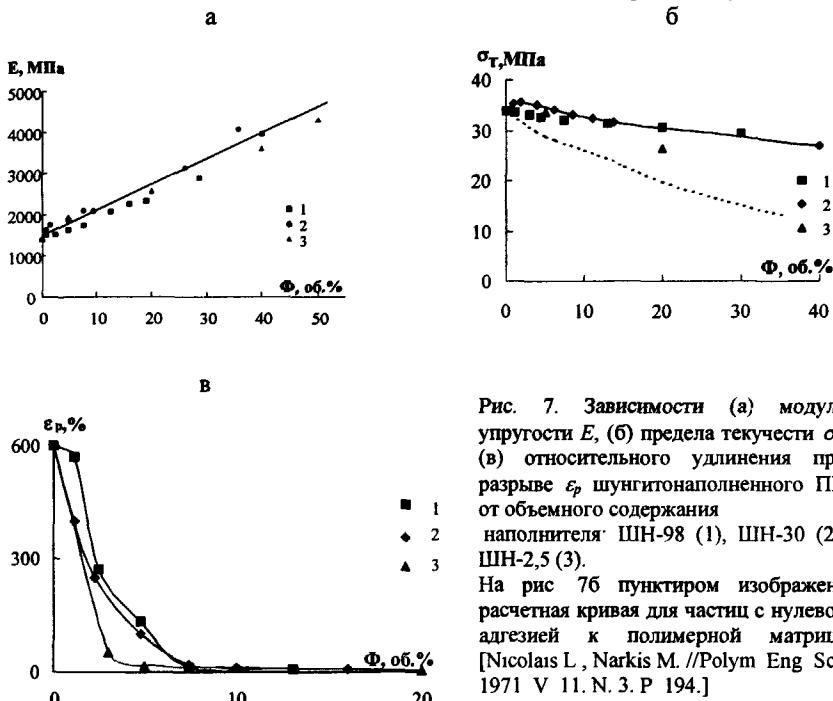


Рис. 7. Зависимости (а) модуля упругости E , (б) предела текучести σ_t , (в) относительного удлинения при разрыве ε_p шунгитонаполненного ПП от объемного содержания наполнителя: ШН-98 (1), ШН-30 (2), ШН-2,5 (3).
На рис 7б пунктиром изображена расчетная кривая для частиц с нулевой адгезией к полимерной матрице [Nicolais L, Narkis M. //Polym Eng Sci 1971 V 11. N. 3. P 194.]

При введении всех исследованных ШН наблюдается сильное падение деформационных свойств ПП (рис. 7в). Уже при малом содержании наполнителя не происходит распространение шейки на весь образец. При повышении Φ материал разрушается на стадии образования шейки, и при $\Phi > 8$ об.% композиции разрушаются квазихрупко. Композиции ПП с ШН демонстрируют преимущественно когезионное разрушение и сохранение адгезионной связности частиц с полимером. На это указывают также данные электронно-микроскопического исследования поверхности разрушения шунгитонаполненных образцов.

Такой характер физико-механических свойств композиций ПП-ШН вполне соответствует сделанным выше заключениям о высокой адгезии частиц наполнителя к полимерной матрице и повышении степени кристалличности в исследуемых системах вследствие «активности» ШН как зародышеобразователя.

Для улучшения деформационных характеристик шунгитонаполненного ПП в двойные композиции ПП-ШН был введен эластомерный компонент – СКЭПТ (рис. 8).

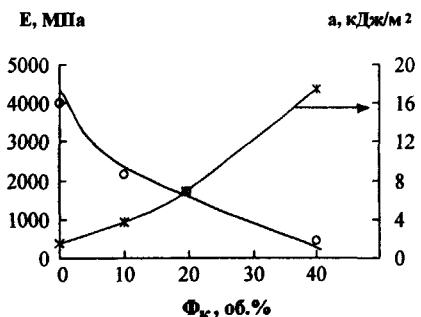


Рис. 8 Зависимости модуля упругости E и ударной вязкости a композиций ПП-ШН-98 (~ 40 об. %)-СКЭПТ от объемного содержания каучука Φ_k

Для композиций, содержащих 20 об.% СКЭПТ, наблюдается оптимальное соотношение величин a и E . Действительно, сравнение найденных значений E и a с данными для ПП показывает, что при введении 40 об.% ШН-98 и 20 об.% эластомера может быть получен материал с более высокими по сравнению с исходным ПП значениями модуля упругости ($E = 1700 \text{ МПа}$, $E^{\text{ПП}} = 1380 \text{ МПа}$) и ударной вязкости ($a = 6 \text{ кДж/м}^2$, $a^{\text{ПП}} = 2,5 \text{ кДж/м}^2$).

3.1.5. Влияние шунгитового наполнителя на адгезионные свойства ПП.

Полипропилен, как и другие полиолефины, обладает крайне низкой адгезией к внешним поверхностям. Как показали экспериментальные исследования (рис. 9), введение всех типов ШН в ПП при относительно малых значениях Φ ($\Phi < \Phi_0$, где Φ_0 объемное содержание наполнителя, при котором $\tau < \tau^{\text{ПП}}$), повышает исходную для ПП прочность адгезионного взаимодействия τ со стальной проволокой. Для ШН-30 и ШН-2,5 соответствующая величина Φ_0 составляет ~ 15 об.%, для ШН-98 около 3 об.%. Такое различие можно связать с менее выраженной гетерогенностью структуры композиций ПП-ШН-30 и ПП-ШН-2,5 по сравнению с ПП-ШН-98 вследствие большого разброса характерных размеров частиц ШН-98 (см табл. 1).

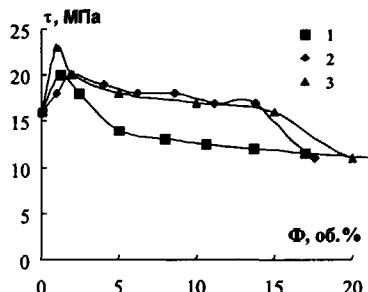


Рис. 9. Зависимости адгезионной прочности τ в системе шунгитонаполненный ПП — стальная проволока от объемного содержания Φ разных типов ШН. ШН-98 (1), ШН-30 (2), ШН-2,5 (3). Площадь адгезионного соединения $S=0,45\text{мм}^2$.

На различия в характере гетерогенности исследуемых систем может указывать сопоставление рис. 2б и 4б с рис. 3б, полученных для объемных наполнений $\Phi \sim 14\%$. На рис. 3б разброс в значениях «шероховатостей» проявляется в большей мере. Возможно, в случае более гетерогенных образцов поверхностная плотность адгезионных связей композиций со стальной проволокой меньше.

3.1.6. Электрофизические свойства композиций ПП-ШН.

На рис. 10 приведены зависимости удельной электропроводности на постоянном токе σ_{dc} композиций ПП с разными типами ШН от объемного содержания Φ наполнителя. Для сопоставления на этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для композиций с использованием сажи и графита в качестве наполнителей.

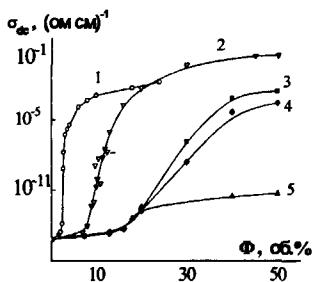


Рис. 10. Зависимости электропроводности σ_{dc} на постоянном токе от объемного содержания наполнителя Φ для композитов на основе полипропилена и различных типов наполнителей: сажа (1), графит (2), ШН-98 (3), ШН-30 (4), ШН-2,5 (5).

Все зависимости проявляют пороговый характер с резким возрастанием величин удельной электропроводности при $\Phi > \Phi^*$. Введение в ПП сажи и графита, средние размеры частиц которых составляли 0,03 мкм и 50 мкм, осуществлялось в тех же условиях, что и введение ШН.

В табл. 3 приведены величины удельной электропроводности всех исследованных наполнителей σ_{dc}^0 , предельных значений электропроводности σ_{dc}''' и порога протекания Φ^* исследованных композиций.

Такие различия в величинах Φ^* для сажи, графита и ШН могут быть связаны с различиями в размерах частиц этих наполнителей и величинах их удельной электропроводности.

Таблица 3. Электрофизические характеристики наполнителей и композиций на их основе.

	Сажа	Графит	ШН-98	ШН-30	ШН-2,5
$\sigma_{dc}^0, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	10^2	10^3	1	10^{-1}	10^{-4}
$\sigma_{dc}^m, \text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	10^{-1}	10^1	10^{-2}	10^{-3}	10^{-11}
$\Phi^*, \text{об.}\%$	3	12	29	27	20

Полученные данные показывают, что шунгитонаполненные композиции могут оказаться более перспективными наполнителями по сравнению с традиционными (графит, технический углерод и порошки металлов) для получения материалов с σ_{dc} в интервале $10^{-11} - 10^{-2} (\text{ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Из рис. 10 следует, что в случае применения традиционных наполнителей проводимость указанного уровня достигается вблизи порога протекания, т.е. в области концентраций, где воспроизводимость электрических свойств наполненных систем чрезвычайно низка. При использовании ШН композиты с заданным уровнем электропроводности удобнее получать при $\Phi > \Phi^*$ (рис. 10), где электрические свойства меньше зависят от содержания наполнителя, что существенно повышает воспроизводимость электрических характеристик при изготовлении изделия.

Как видно из рис. 10, для получения электропроводящих композиций, содержание ШН должно превышать 20 об.%. Выше было показано, что при таких значениях Φ композиты ПП-ШН характеризуются низкими прочностными параметрами. Для улучшения прочностных характеристик в шунгитосодержащий ПП, как уже отмечалось выше, вводился эластомерный компонент. Оказалось, что введение 20 об.% СКЭПТа увеличивает σ_{dc} на порядок по сравнению с двухкомпонентными системами. Аналогичное влияние на электрические свойства композиций ПП-ШН оказывает введение непроводящей резиновой крошки. Введение 20 об.% резиновой крошки в композицию ПП с ШН-98 приводит к снижению порога протекания от 29 до 18 об.%, причем электропроводность композиций увеличивается на 2-5 порядков. По-видимому, это связано с увеличением эффективной концентрации проводящего наполнителя в матрице за счет появления в композите областей, в которых проводящий наполнитель находится не может.

Глава 4. Особенности формирования на поверхности пленки ПП привитых виниловых и акриловых полимеров в условиях постактивационной сополимеризации.

Модификация поверхности полимеров и материалов в условиях прививочной сополимеризации – один из эффективных способов придания им ряда функциональных свойств. Обычно прививка осуществляется при активации поверхности в условиях внешних воздействий – химических, механохимических, плазмохимических и т.д. В данной работе осуществлялась прививочная сополимеризация полярных мономеров (акриламида, винилпиридина и стирола) на поверхность промышленных пленок ПП, полученных в условиях одноосной вытяжки, после плазмохимической активации поверхности с целью последующей иммобилизации на привитых участках порфиринов. Полученные таким образом порфиринысодержащие системы оказались эффективными в процессах

фотогенерации синглетного кислорода в газовую fazу.

На рис. 11 представлены ACM-изображения поверхности пленки ПП, полученные в режиме топографии. На ACM-изображении исходной пленки (рис. 11а) проявляется ламеллярная структура, характерная для ориентированных пленок ПП. Эта структура оказывается более выраженной после обработки ПП пленки в достаточно «мягких» условиях, в системе «плазма – раствор электролита» (рис. 11б). На ACM-изображении проявляются структурные элементы ламелей – «зерна». Наблюдаемая зернистость nanoструктуры может быть связана с трехмерной организацией ламелей, фрагменты которых располагаются на разных уровнях относительно плоскости поверхности. При обработке в более жестких условиях «кислородной плазмы» частично вытравливались фрагменты зерен, разрушая ламеллярную структуру приповерхностных фрагментов ПП (рис. 11в).

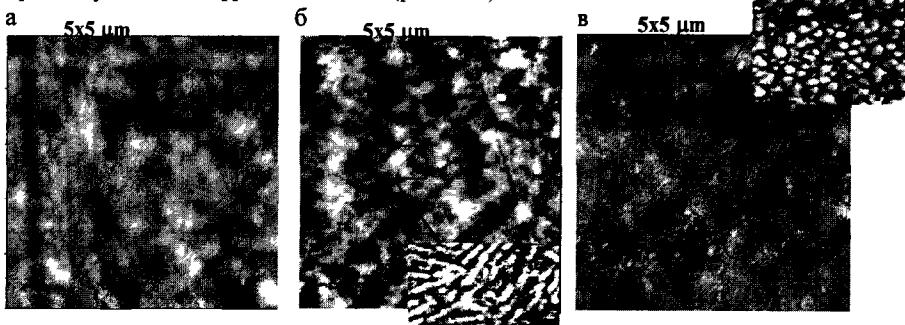


Рис 11 ACM изображения поверхности пленок ПП в режиме топографии исходной (а), обработанной в системе «плазма – раствор электролита» (б), обработанной кислородной плазмой (в)

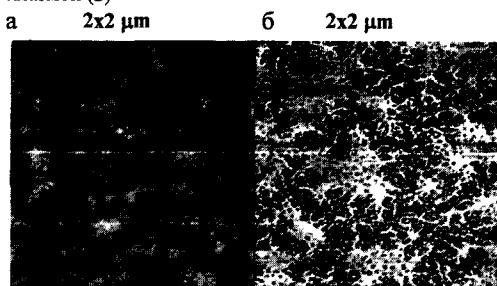


Рис 12 ACM изображения поверхности пленки ПП после прививочной сополимеризации акриламида на поверхности, обработанной кислородной плазмой. Изображения получены в режиме топографии (а) и в режиме фазового контраста (б)

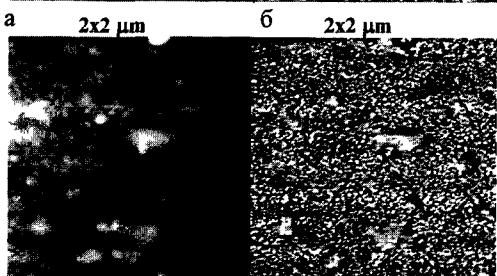


Рис 13 ACM изображение поверхности пленки ПП после обработки кислородной плазмой и прививочной сополимеризации винилпиридина. Изображения получены в режиме топографии (а) и в режиме фазового контраста (б)

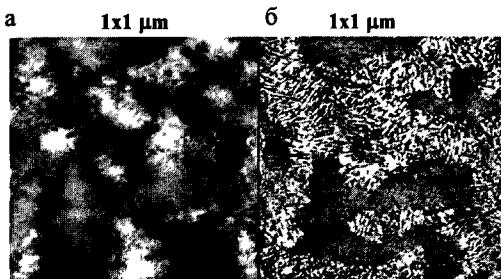


Рис 14 ACM изображение поверхности пленки ПП после обработки в системе «плазма-раствор электролита» и прививочной сополимеризации стирола Изображения получены в режиме топографии (а) и в режиме фазового контраста (б)

ACM-исследования показали, что в привитых на поверхности пленки ПП полимерах не формируются структуры, характерные для кристаллических полимеров, что может указывать на аморфную структуру привитых полимеров

На рис. 12, 13 представлены ACM-изображения участков поверхности пленок ПП, обработанных кислородной плазмой, с «привитыми» полиакриламидом и поливинилпиридином, а на рис. 14 участка поверхности пленки после обработки в системе «плазма - раствор электролита» и прививки стирола, соответственно. Во всех случаях аморфные фазы привитого сополимера на поверхности хорошо различаются на фоне мелко зернистой (рис. 12 и 13) и ламеллярной (рис. 14) кристаллической структуры ПП. При этом в условиях «мягкой» обработки на ACM-изображениях (рис. 14) проявляются фрагменты ламеллярной структуры ориентированных пленок ПП, тогда как при «жесткой» обработке кислородной плазмой ламеллярные фрагменты ПП оказываются в значительной степени разрушенными (рис. 12, 13). Толщина слоя привитых фаз полиакриламида, поливинилпиридина и полистирола не превышала 10-20 нм при различной поверхностной конфигурации формирующихся слоев.

Иммобилизация ТФП и ZnTФП на поверхности модифицированных пленок ПП с целью получения фотокаталитических систем не приводила к изменению ACM-изображений, что может быть связано с относительно малыми ($\sim 10^{-8}$ - 10^{-9} моль/см²) концентрациями иммобилизованных порфиринов, которые оказываются достаточными для проявления высокой фотокаталитической активности системы в генерации $^1\text{O}_2$ в газовую фазу (квантовый выход фотогенерации $^1\text{O}_2$ для ТФП $\Delta\varphi = 0,7$, а для ZnTФП $\Delta\varphi = 0,78$).

Глава 5. Особенности структурных перестроек поверхности полиэтилентерефталата в процессе формирования трековых мембран.

ACM метод оказался информативным при анализе процесса формирования пор в ультрафильтрационных трековых мембранах в процессе травления двухосно-ориентированных пленок ПЭТФ после предварительного облучения их тяжелыми ионами. Используемый ранее для этих целей метод сканирующей электронной микроскопии давал определенные погрешности в значениях размеров пор даже при высоком разрешении электронного микроскопа и точной его калибровке, поскольку толщина реплик, используемых для этих целей, была сопоставима с размерами пор трековых мембран (50-100 нм).

На рис. 15(а, б) приведены ACM-изображения исходной пленки ПЭТФ и той же пленки после щелочной обработки. Видно, что поверхность исходной пленки

достаточно однородна, но отдельные фрагменты ее структуры четко не фиксируются. Щелочная обработка пленок в 1 N растворе NaOH при 60°C приводит к проявлению аморфнокристаллической структуры исходных пленок ПЭТФ с достаточно плотной упаковкой поверхности «наносферолитами», имеющими характерные размеры ~ 50 нм. Различия изображений 15(а, б) могут быть обусловлены вытравливанием при химической обработке с поверхности исходной пленки и частично из ее объема низкомолекулярных фрагментов аморфной фазы полимера.

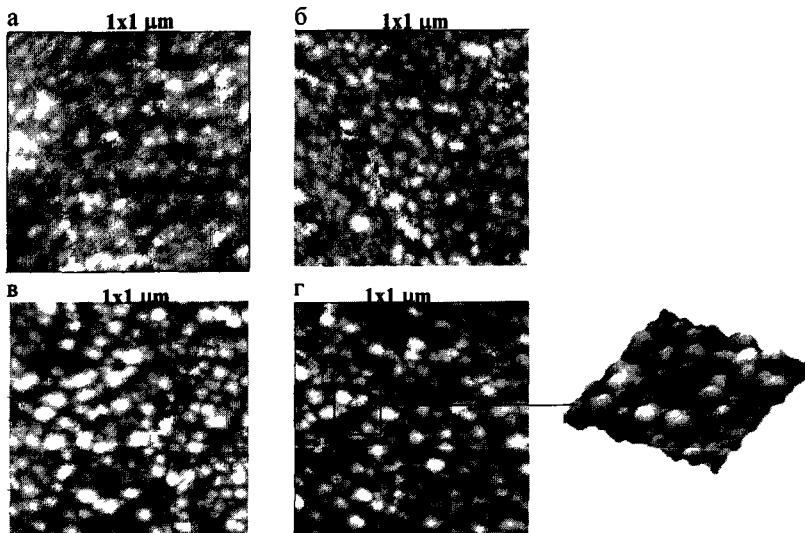


Рис 15 ACM изображение (в режиме топографии) поверхности исходная пленка ПЭТФ (а), необлученная пленка ПЭТФ после травления (б), трековые мембранны с объемной пористостью 2 % (в) и 6 % (г), соответственно.

На рис. 15(в, г) представлены изображения пленок ПЭТФ, подвергнутых разным дозам облучения, а затем обработанных в 1 N растворе NaOH при 60°C. Пористость этих образцов составляла 2 и 6%. На поверхности пленки с пористостью $\Pi = 2\%$ достаточно хорошо различимы сферолитоподобные образования, формирующие структуру исходной пленки, и поры приблизительно одинакового размера ~ 50 нм. При возрастании пористости до $\Pi = 6\%$ (рис. 15г), которая соответствует возрастанию потока тяжелых ионов, воздействующего на исходную пленку, размеры пор не изменились.

Приведенные изображения поверхности трековых мембран в процессе их формирования иллюстрируют информативность метода ACM с точки зрения возможностей контроля за характерными параметрами поверхности таких мембран. Структура анализируемых трековых мембран была исследована также методами рентгеновского рассеяния в больших и малых углах. Судя по положению большеугловых рефлексов на рентгенограммах, кристаллическая фаза

в исследованных пленках ПЭТФ и в трековых мембранах имела триклиновую структуру с параметрами элементарной ячейки $a \approx 0,45$ нм, $b \approx 0,60$ нм, $c \approx 1,08$ нм, $\alpha \approx 100^\circ$, $\beta \approx 118^\circ$, $\gamma \approx 111^\circ$. При этом степень кристалличности трековой мембраны по сравнению с исходной пленкой ПЭТФ не менялась и составляла $\sim 30\text{-}40\%$.

Кривые малоуглового рассеяния исходных пленок ПЭТФ, необработанных и обработанных щелочью, практически не отличались между собой и характеризовались низкой интенсивностью. Кривые содержали размытый максимум, соответствующий слабо выраженной упорядоченности со средним периодом повторяемости ~ 15 нм, что соответствует чередованию кристаллических и аморфных областей полимера. В то же время трековые мембранны характеризовались сильным малоугловым рассеянием, обусловленным цилиндрическими порами (с радиусом ~ 25 нм), ориентированными почти перпендикулярно к поверхности пленки. Таким образом, данные рентгено-структурного анализа подтверждают вышеуказанные результаты исследования пленок ПЭТФ и трековых мембран методом АСМ.

Основные выводы.

1. Показана информативность метода АСМ в определении структурных изменений, происходящих в матрице ПП на субмикронных масштабах при объемном модифицировании – введение активных шунгитовых наполнителей.
2. Обнаружена взаимосвязь физико-механических (модуль упругости, предел текучести) и электрофизических (электропроводность на постоянном токе) параметров композиций ПП-ШН с изменениями структурной организации полимерной матрицы (размеры сферолитов, степень кристалличности) при изменении объемной доли вводимого наполнителя. В частности, с увеличением содержания наполнителя до ~ 40 об.% происходил рост модуля упругости (в 3-4 раза) и величин удельной электропроводности (на 5-15 порядков). При этом наблюдалось увеличение степени кристалличности на 15-20 % и уменьшение размера сферолитов от 80 до 2-10 мкм. Значения указанных показателей зависели от типа вводимого ШН.
3. Установлены структурные изменения поверхности ориентированных пленок ПП в условиях прививочной сополимеризации акриламида, винилпиридина и стирола при предварительной плазмохимической активации поверхности ПП в кислородной плазме и в системе «плазма – раствор электролита». Показано, что последний, более «мягкий» режим воздействия в большей мере сохраняет исходную ламеллярную структуру ориентированного ПП по сравнению с более «жестким» режимом, достижимым при использовании кислородной плазмы. При последующей прививочной сополимеризации на поверхности ПП формируются аморфные фазы соответствующих полимеров.
4. Выявлены особенности изменения структуры поверхности двуосноориентированных пленок ПЭТФ в процессе получения на их основе ультрафильтрационных трековых мембран (травления щелочью после предварительного облучения исходных пленок тяжелыми ионами). Показано, что элементами структурной организации поверхности трековых мембран являются сферолитоподобные образования с характерными размерами ~ 50 нм, которые

фиксируются как на исходных пленках ПЭТФ, подвергнутых только травлению, так и на трековых мембранных.

5. Показано, что ФШС обработка оцифрованных профилей АСМ-изображений позволяет наряду с традиционными параметрами, характеризующими структуру поверхности – средней величиной шероховатости и дисперсией этой величины, определять еще один структурно значимый параметр поверхности – длину корреляции, которая характеризует средний размер области взаимосвязанности величин формирующихся микрошероховатостей. Введение такой параметризации позволяет в большей мере контролировать на нанометровом и микрометровом масштабах состояние поверхности полимерного материала и структурные изменения, происходящие при модифицировании полимеров.

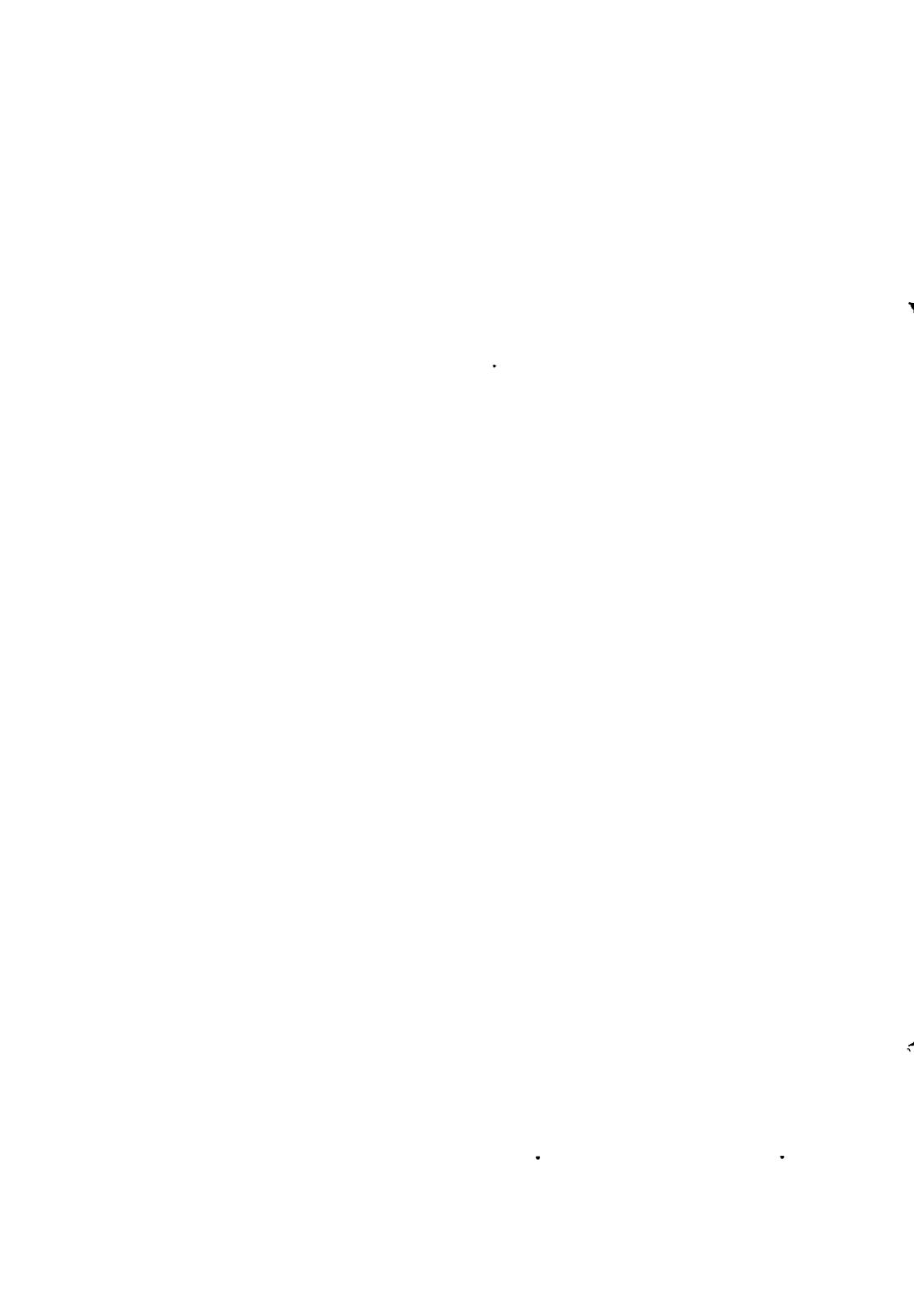
Публикации по теме диссертации

1. Тимофеева В.А., Кедрина Н.Ф., Дубникова И.Л., Соловьева А.Б., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т. Электрические свойства композиций на основе полипропилена, шунгита и резиновой крошки. Второй всероссийский Каргинский симпозиум (с международным участием) "Химия и физика полимеров в начале XXI века", 29-31 мая, 2000, Черноголовка. Сборник тезисов, с. 44 (4).
2. Встовский Г.В., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Калинин Ю.К. О возможности использования сканирующей силовой микроскопии для анализа особенностей структуры системы полимер-наполнитель. "Современная химическая физика". XII симпозиум, 18-29 сентября, 2000, Туапсе. Сборник тезисов, с. 229.
3. Встовский Г.В., Соловьева А.Б., Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А. Фликкер-шумовая спектроскопия и мультифрактальная параметризация поверхностей в анализе структуры композиции полипропилен-шунгит. Научная конференция ИХФ РАН, отделение полимеров и композиционных материалов, 26 февраля - 1 марта, 2001, Звенигород. Сборник тезисов, с. 8.
4. Тимофеева В.А., Кедрина Н.Ф., Дубникова И.Л., Соловьева А.Б., Чмутин И.А., Пономаренко А.Т. Особенности электрических свойств двух- и трехфазных композитов на основе полипропилена, шунгитового наполнителя и резиновой крошки. Научная конференция ИХФ РАН, отделение полимеров и композиционных материалов, 26 февраля - 1 марта, 2001, Звенигород. Сборник тезисов, с. 50.
5. Тимофеева В.А., Кедрина Н.Ф., Дубникова И.Л., Соловьева А.Б., Горбаткина Ю.А., Чмутин И.А. Особенности влияния шунгитового наполнителя на физико-механические свойства полипропилена. "Современная химическая физика" XIII симпозиум, 25 сентября - 6 октября, 2001, Туапсе. Сборник тезисов, с. 135.
6. Встовский Г.В., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Калинин Ю.К., Рожкова Н.Н. Атомно-силовая микроскопия в анализе структуры композиционных материалов. // Журнал физической химии, 2001, т. 75, № 11, сс. 1958-1961.

7. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А. Адгезионные свойства полиолефинов, наполненных шунгитом. Наполненный полипропилен. // Журнал физической химии, 2001, т. 75, № 12, сс. 2206-2211.
8. Timofeeva V.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Kedrina N.F., Solovieva A.B. Adhesion of Shungit-Filler-Modified Polyethylene to Fibers. 12 International Conference. "Mechanics of Composite Materials". 9-13 June, 2002, Riga, Latvia. Book of Abstracts, P. 209.
9. Timofeeva V.A., Kedrina N.F., Solovieva A.B., Tchmutin I.A., Ryvkina N.A. The Peculiarities of Electrical Properties of Polypropylene – Shungite Composites. Prague Meeting on Macromolecules. Electrical and Related Properties of Polymers. 14-18 July, 2002, Prague, Czech Republic. Book of Abstracts, P. 80.
10. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., Ерина Н.А., Зархина Т.С. Влияние природы наполнителя на процесс кристаллизации и механические свойства наполненного полипропилена. // Высокомолекулярные соединения, серия А, 2003, т. 45, № 3, сс. 341-348.
11. Some Peculiarities in Electrical and Mechanical Properties of Shungite-Filled Polymer Composites" Rozhkova N.N., Tchmutin I.A., Ryvkina N.A., Solovieva A.B., Kedrina N.F., Timofeeva V.A., McQueen D.H. III International Conference «New Carbon and Composite Materials 2004», 9-12 May, 2004, Ustron, Poland, Book of Abstracts, L.15.
12. The Influence of Carbon Containing Mineral Shungite on Thermooxidative Destruction of Polypropylene" Timofeeva V.A., Zarhina T.S., Solovieva A.B., Rozhkova N.N., Kedrina N.F. III International Conference "New Carbon and Composite Materials" 9-12 May, 2004, Ustron, Poland. Book of Abstracts, P. 1.6.
13. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., McQueen D.H. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем. // Высокомолекулярные соединения, серия А, 2004, т. 46, №. 6, сс. 1061-1070.
14. Тимофеева В.А., Мchedлишвили Б.В., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Встовский Г.В., Кедрина Н.Ф. Анализ поверхности трековых мембран методом атомно-силовой микроскопии. XX Российская конференция по электронной микроскопии, 2-4 июня, 2004, Черноголовка. Сборник тезисов, с. 149.
15. Апель П.Ю., Мchedлишвили Б.В., Соловьева А.Б., Тимофеева В.А. Атомно-силовая микроскопия модельных трековых мембран. Всероссийская научная конференция «Мембранны-2004», 4-8 октября, 2004, Клязьма. Сборник тезисов, с. 63.
16. Тимофеева В.А., Клюева Е.С., Соловьева А.Б., Агеева Т.А., Кедрина Н.Ф. Особенности структурных изменений поверхности полипропиленовых пленок в условиях плазмохимической модификации по данным атомно-силовой микроскопии. Научная конференция ИХФ РАН, отделение полимеров и композиционных материалов, 28 февраля - 3 марта, 2005, Звенигород. Сборник тезисов, с. 42.

17. Соловьева А.Б., Тимофеева В.А., Ерина Н.А., Встовский Г.В., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Апель П.Ю., Мчедлишвили Б.В., Тимашев С.Ф. Особенности формирования структуры трековых мембран по данным атомно-силовой микроскопии и рассеяния рентгеновских лучей. // Колloidный журнал, 2005, т. 67, № 2, сс. 248-258.
18. Клюева Е.С., Тимофеева В.А., Соловьева А.Б., Агеева Т.А. Активация поверхности полипропилена методами плазмохимии с последующим проведением прививочной сополимеризации и иммобилизацией порфиринов. 11-я международная конференция студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», 24-25 мая, 2005, Казань. Сборник тезисов, с. 135.
19. Рывкина Н.Г., Чмутин И.А., Рожкова Н.Н., Тимофеева В.А., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б. Влияние обработки поверхности частиц шунгитового наполнителя на электрические и механические свойства композиционных материалов «Органическая минералогия 2005», 13-17 июня, 2005, Петрозаводск. Сборник тезисов, с. 259.
20. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Рожкова Н.Н., Тимофеева В.А., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., McQueen D.H. Электрические свойства композиционных материалов на основе шунгита и различных полимерных матриц. «Органическая минералогия 2005», 13-17 июня, 2005, Петрозаводск. Сборник тезисов, с. 265.
21. Зархина Т.С., Соловьева А.Б., Тимофеева В.А., Кедрина Н.Ф., Рожкова Н.Н. Влияние шунгитового наполнителя на термоокислительную деструкцию полипропилена. // Пластические массы, 2005, № 9, сс. 24-27.
22. Горбаткина Ю.А., Тимофеева В.А., Зархина Т.С., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Рожкова Н.Н. Адгезионные свойства полипропилена, наполненного обработанным шунгитом. // Высокомолекулярные соединения, 2005, т. 47, № 10, сс. 1080-1088.





Принято к исполнению 05/11/2005
Исполнено 06/11/2005

Заказ № 1194
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

№ 22015

РНБ Русский фонд

2006-4
18048