

На правах рукописи

Лебедев Дмитрий Владимирович

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСЛОЯХ
ПОЛИМЕРОВ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург 2011

Работа выполнена в **Физико-Техническом институте им. А. Ф. Иоффе**

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Мясникова Любовь Петровна
ФТИ им. А. Ф. Иоффе

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор
Ельяшевич Галина Казимировна
Институт высокомолекулярных соединений РАН

доктор физико-математических наук,
профессор
Шадрин Евгений Борисович
ФТИ им. А. Ф. Иоффе

Ведущая организация:

**Санкт-Петербургский
государственный университет.
Физический факультет.**

Защита состоится « » 2011 г. В час
на заседании диссертационного совета Д,002.205.01 в Физико-Техническом институте им. А.
Ф. Иоффе (194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул. 26).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Физико-Технического института им. А. Ф. Иоффе

Автореферат разослан « » 2011 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.205.01
Кандидат физико-математических наук

А. А. Петров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы.

Интенсивное исследование поверхности и приповерхностных слоев твердых тел с использованием многочисленных современных методик показало, что свойства поверхности существенно отличаются от свойств объема тела и во многом определяют его поведение в полях различной природы (тепловых, механических, электромагнитных). В настоящее время физика поверхности твердых тел является одним из наиболее интенсивно развивающихся разделов науки. Причиной повышенного внимания к явлениям и процессам на поверхности и в приповерхностных слоях твердых тел является использование в современной биофизике, микроэлектронике, триботехнике и других областях науки и техники наноразмерных объектов с высоким соотношением «поверхность/объем», которые проявляют принципиально новые физические свойства.

Понимание особенностей поверхностной структуры и молекулярной подвижности оказалось особенно важным и для такой задачи, как получение сверхпрочных и сверхвысокомолекулярных материалов из полимеров, в частности, для получения сверхпрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом, как «сухого», так и гелеформования.

Кроме того, в последнее время значительно расширилась сфера применения сверхвысокомолекулярного полиэтилена. В частности, за счет успехов плазмохимии и радиационной химии появилась возможность придавать изделиям из полиэтилена особые свойства, что привело к возможности их использования в качестве компонентов суставных протезов, в полимерных сетчатых эндопротезах, для триботехнических покрытий и др.

В настоящее время уделяется повышенное внимание изучению структуры поверхности, ее химической активности и электрических свойств, тогда как вопросу о молекулярной динамике в приповерхностных слоях посвящено ограниченное количество работ. В то же время, именно молекулярная подвижность определяет такие важные свойства полимеров, как диффузия, адгезия, трение, формирование интерфейсов, и является фактором, определяющим изменение свойств тела в области релаксационных переходов. Поэтому исследование молекулярной подвижности в приповерхностных слоях полимеров, полученных в различных условиях структурообразования, представляется весьма актуальным.

Многочисленные разнообразные методы исследования молекулярной подвижности, такие, как релаксационная спектроскопия (диэлектрическая, механическая и др.), ЯМР, ДСК и др. дают интегральный эффект, из которого практически невозможно выделить информацию о молекулярной подвижности на поверхности. Исследование молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях стало возможным при использовании уникального прибора Нанолюминограф, созданного коллективом сотрудников ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Российского института радионавигации и времени и фирмы PlasmaChem (Германия), работа которого основана на явлении плазмоиндуцированной термолюминесценции (ПИТЛ),

Цель работы.

Цель работы заключалась в выявлении взаимосвязи молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях полимеров с особенностями и характеристиками их надмолекулярной структуры.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- Выяснение влияния различных типов надмолекулярных структур, формирующихся при кристаллизации, на молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров.
- Изучение молекулярной подвижности в приповерхностных слоях реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных непосредственно в процессе суспензионного синтеза.

- Выявление различия между молекулярной подвижностью в приповерхностных слоях и в объеме полимера.
- Оценка изменений в молекулярной подвижности в приповерхностных слоях реакторных порошков в результате воздействия механических и тепловых полей.

Научная новизна работы.

1. Впервые проведено систематическое исследование молекулярной подвижности в приповерхностных слоях полиэтиленов различной молекулярной массы, закристаллизованных в разных условиях, с использованием метода ПИТЛ. Раскрыты основные возможности метода. Найдено, что молекулярная подвижность в приповерхностных слоях полимеров определяется типом надмолекулярной структуры и расположением морфологических структурных единиц на поверхности.
2. Установлено, что в приповерхностных слоях предельных углеводородов стабилизация электронов при плазмолизе преимущественно происходит в неупорядоченных межламелярных областях и на поверхностях складок.
3. При проведении комплексного исследования с использованием метода термолюминесценции и методов релаксационной спектроскопии выявлена разница между молекулярной подвижностью в приповерхностных слоях и в объеме полимера. Найдено, что молекулярная подвижность в приповерхностных слоях в зависимости от условий кристаллизации может быть не только выше, но и ниже, чем в объеме полимера.
4. Показано, что низкая молекулярная подвижность в приповерхностных слоях насцентных частиц сверхвысокомолекулярного полиэтилена обусловлена специфическим конформационным составом неупорядоченных областей, формирующихся при кристаллизации во время синтеза в условиях ограниченного пространства.

Положения, выносимые на защиту.

1. Молекулярная подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров зависит от типа надмолекулярной структуры и расположения морфологических элементов на поверхности материала.
2. Температура стеклования в приповерхностных слоях полиэтиленов различных молекулярных масс, полученных кристаллизацией из невозмущенного расплава, ниже, чем в объеме полимера.
3. Квазинезависимая и кооперативная подвижность сегментов макромолекул в приповерхностных слоях сверхвысокомолекулярного полиэтилена, кристаллизующегося в условиях ограниченного пространства при синтезе, ниже, чем в объеме синтезированного полимера, и ниже, чем в приповерхностных слоях того же полимера, закристаллизованного из невозмущенного расплава.
4. Более низкая сегментальная подвижность в приповерхностных слоях насцентных частиц сверхвысокомолекулярного полиэтилена обусловлена наличием внутренних напряжений, развивающихся на поверхности частиц полимера в процессе синтеза и приводящих к специфическому конформационному строению неупорядоченных областей.

Практическая ценность.

Продемонстрированы основные достоинства метода ПИТЛ для анализа молекулярной подвижности (релаксационных свойств) в приповерхностных слоях полимеров, которая, определяет такие практически важные свойства полимеров, как диффузия, трение, адгезия, формирование интерфейсов, протекание химических реакций на поверхности материала и пр. Результаты исследования могут быть использованы для нахождения научно-обоснованных путей создания материалов с заранее заданными свойствами поверхности, а также

прогнозирования свойств поведения изделий из полимеров в изменяющихся температурных и механических полях.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях: Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2008 (г. Уфа, 4-9 августа 2008 г.), Polymerwerkstoffe-2008, (г. Халле, Германия, 24-26 сентября 2008г.), XLVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (г. Нижний Новгород, 1-5 июля 2008г.), Методы исследования структуры и свойств функциональных материалов-2009 (г. Новосибирск, 11-16 октября 2009г.), Полимеры – 2010 (г. Москва, 21-25 июня 2010г.), Физика.СПб - 2010 (г. Санкт-Петербург, 27-28 октября 2010г.), Polychar-19 (г. Катманду, Непал, 20-24 марта 2011г.).

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов, до обсуждения и оформления полученных результатов.

Публикации.

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в рецензируемом научном иностранном журнале; 1 глава в монографии; 6 тезисов докладов в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы: диссертация состоит из введения, трех глав, заключения в котором изложены основные результаты работы, списка используемых литературных источников. Работа изложена на 191 стр., включая 73 рисунка и 9 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность проблемы, сформулированы цели работы, описана структура диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор и состоит из пяти разделов, посвященных различным аспектам диссертационной работы. В **первом разделе** рассмотрены вопросы морфологии полимеров, образующейся при кристаллизации. Подробно описана иерархия надмолекулярных образований полимеров и общие закономерности кристаллизации. **Второй раздел** первой главы посвящен обзору методов исследования поверхности. Изложена основная информация, получаемая с помощью разных методов, а также указаны их достоинства и недостатки. **Третий раздел** первой главы посвящен обзору релаксационных процессов в полимерах. Описаны типы и формы молекулярной подвижности, отвечающие за возникновение релаксационных переходов, приведены значения их энергий активации, полученные различными авторами при использовании разных методик. **В четвертом** разделе литературного обзора подробно рассматривается природа радиотермолюминесценции и возможности применения метода термолюминесценции для анализа молекулярной подвижности в полимерах. В **пятом разделе** подробно освещен вопрос взаимодействия низкотемпературной плазмы с полимерными материалами.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В качестве объекта исследования были выбраны насыщенные углеводороды с молекулярной массой, отличающейся на порядок: эйкозан, принадлежащий к гомологическому ряду парафинов, с $M=262$ г/моль (П), полиэтилены со средневесовой молекулярной массой $M_w=60000$ г/моль (ПЭ-I) и $M_w=200\,000$ г/моль (ПЭ-II), а также сверхвысокомолекулярные полиэтилены (СВМПЭ), синтезированные в лабораторных условиях (СВМПЭ-М с $M_w=1,8 \cdot 10^6$ г/моль) и в промышленных реакторах (СВМПЭ-S с $M_w=2,5 \cdot 10^6$ г/моль). Этот выбор был обусловлен

возможностью получения разнообразных надмолекулярных структур, формирующихся в этих материалах в зависимости от молекулярной массы и условий кристаллизации. Получены пленочные модельные образцы со специфической надмолекулярной структурой.

Исследовали пленки, полученные путем длительной изотермической кристаллизации расплава в вакууме (10^{-2} мм.рт.ст.) при температуре, близкой к температуре плавления полимера (6 часов, 125°C), либо закалкой расплава (охлаждением со скоростью 160 град/мин), а также пленки СВМПЭ, полученные из 2%-ного раствора в декалине. Для первых к обозначению полимера добавляли индекс «к», для вторых – индекс «з», для последних – индекс «р». Исследовали также т.н. реакторные (или насцентные) порошки СВМПЭ, полученные непосредственно в процессе синтеза и не подвергавшиеся никакой дополнительной обработке. Для выяснения изменения релаксационных свойств поверхности при воздействии на реакторные порошки механических и/или термических полей, их превращали в компактные пластинки за счет воздействия гидростатического давления при 95МПа при комнатной температуре, а затем спекали под тем же давлением при температуре 125°C (в обозначении компактизованных пленок добавляли - индекс «комп», а для пленок, полученных спеканием – индекс «сп»).

Основным исследовательским методом был метод плазмоиндуцированной термолюминесценции. Для его реализации использовали уникальный прибор Нанолюминограф, созданный инициативной группой ученых ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Российского института радионавигации и времени и фирмы PlasmaChem (Германия). В этом приборе вкладываемая мощность высокочастотного разряда, по сравнению с похожими приборами, уменьшена на порядок до 0.004 вт/см^3 , а время воздействия сведено к минимуму (до 0,1 – 1 с.), что позволяет уменьшить дозу облучения до 0.2 кГр, минимизировать

деструктивное воздействие плазмы на исследуемую поверхность и получать наиболее надежные и достоверные результаты.

В Нанолюминографе (рис. 1) образец помещали в откачиваемую до высокого вакуума камеру ($p \leq 10^{-6}$ мм. рт. ст.), охлаждадали до 77 К и затем напускали плазмообразующий газ аргон до давления $p \sim 10^{-1}$ мм. рт. ст. Поджигали газовый разряд при помощи высокочастотного генератора ($f = 13,56 \text{ МГц}$) на время порядка одной секунды. При этом ионизируется приповерхностный слой, толщина которого зависит от величины т.н. приведенной напряженности, т.е. от отношения напряженности поля E к давлению газа в камере p . В наших экспериментах мы реализовали условия, в которых толщина активированного слоя составляла несколько нанометров. После выключения разряда газ откачивали, открывали защитную шторку перед ФЭУ и регистрировали изотермическую люминесценцию. После того, как ее интенсивность падала до уровня шумов ФЭУ, включали нагрев образца (обычно со скоростью 10 К/мин), регистрировали интенсивность вновь появляющейся люминесценции (термолюминесценции) и строили кривые свечения - зависимости интенсивности термолюминесценции от температуры образца.

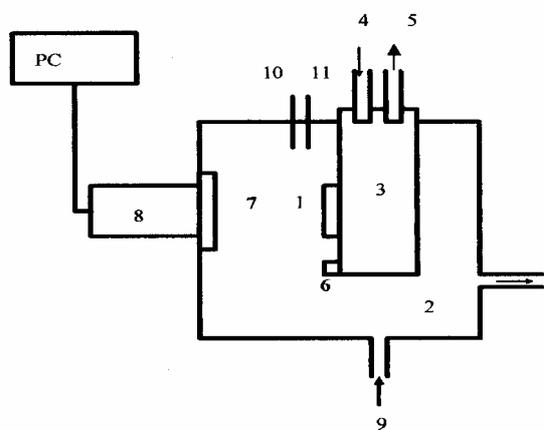


Рисунок 1. Схема Нанолюминографа. 1 – образец, 2 – камера, 3 – держатель образца, 4 – входной патрубок подачи жидкого азота для охлаждения образца или подачи подогретого азота для нагрева образца, 5 – выходной патрубок для удаления жидкого азота, 6 – термосопротивление, 7 – кварцевое окно, 8 – фотоумножитель, 9 – патрубок для подачи плазмообразующего газа (аргона), 10 – поджиг разряда, 11 – ВЧ генератор.

Для сравнительных исследований молекулярной подвижности в объеме образцов применяли методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и динамического механического анализа (ДМА). Исследования проводили на установках DSC-7 Perkin-Elmer (ДСК) и DMS Exstar-6000 Perkin-Elmer (ДМА), соответственно.

Надмолекулярную структуру поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-7001F. Для оценки возможной деструкции приповерхностного слоя под воздействием плазмы применяли метод ИК-спектроскопии. Спектры поглощения записывали в режиме многократного внутреннего полного отражения при использовании спектрометра Bruker Vertex 70.

В третьей главе приведены полученные экспериментальные результаты и проведено их обсуждение.

1. Изучение влияния типа надмолекулярной структуры на молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях полимеров.

Исследовали молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях специально приготовленных модельных образцов. Были сформированы четыре типа надмолекулярных структур, электронномикроскопические снимки и схемы которых приведены на рис. 2 (а-г).

• Ламеллярную структуру (ПЭ-Ик), образованную стопками ламелей из кристаллитов с регулярными и нерегулярными складками, соединенными проходными молекулами получали длительной изотермической кристаллизацией линейного полиэтилена невысокой молекулярной массы ($M_w=60\ 000$ г/моль) при температуре 125^0 С в течение 6 часов (рис. 2а).

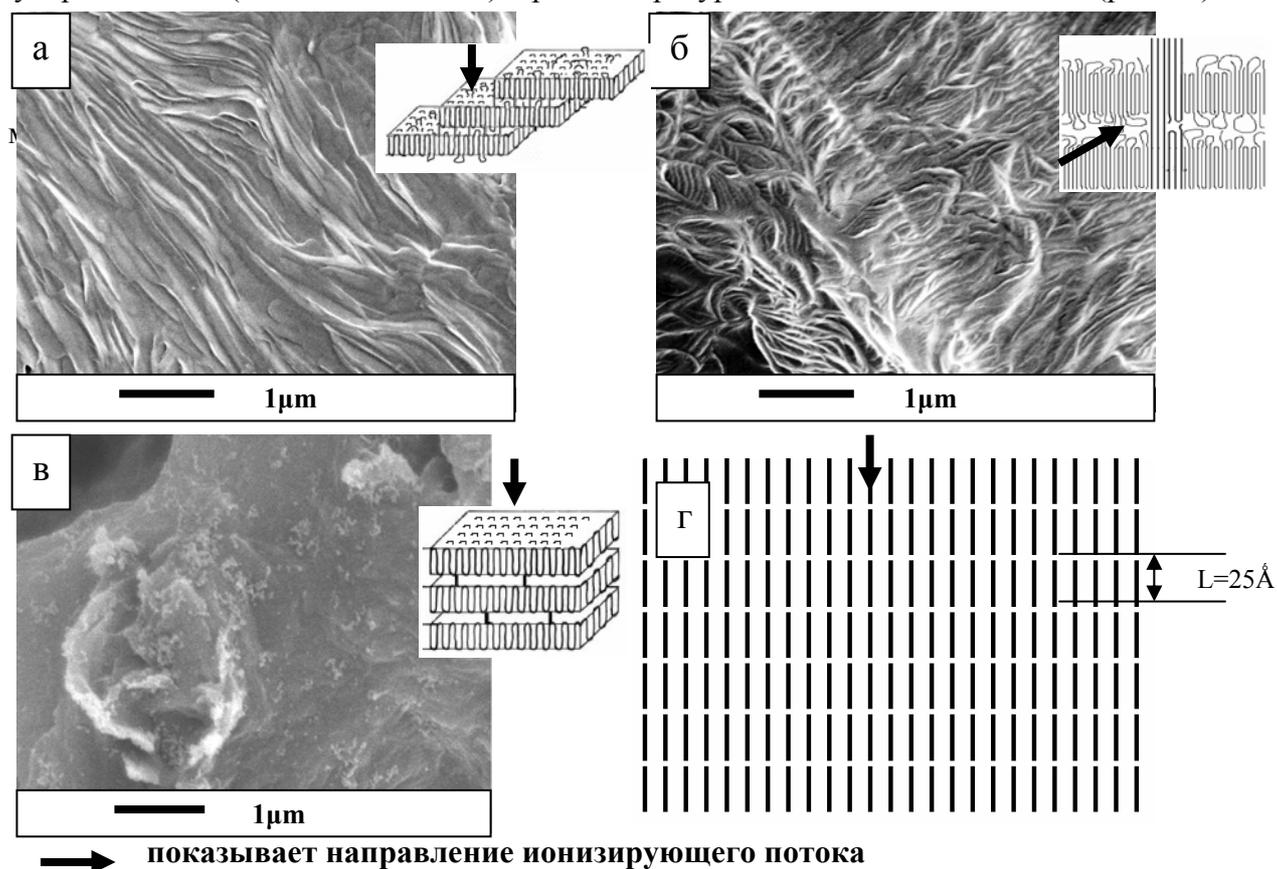


Рисунок 2. Надмолекулярные структуры в предельных углеводородах с различной молекулярной массой, формирующиеся при разных условиях кристаллизации, и схемы расположения морфологических единиц по отношению к ионизирующему излучению: а – ПЭ-Ик; б – СВМПЭ-Ск; в – СВМПЭ-Sp; г – П.

- Кристаллизация в тех же условиях сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ-Ск) обеспечила образование так называемой «шиш-кебабной» структуры (рис. 2б), характеризующейся наличием центрального стержня из кристалла из выпрямленных цепей КВЦ, на котором формировались «кебабы» из складчатых ламелей (КСЦ). Кристаллизация в форме «шиш-кебаб» происходила благодаря тому, что центрами кристаллизации служили фибриллы, некоторое количество которых имелось в исходном реакторном порошке и не уничтожалось бесследно при плавлении. Поскольку, поверхность ламелей, образующихся из расплава СВМПЭ, содержит большое количество нерегулярных складок и свободных петель, мы имели структуру, содержащую ламели с поверхностью, т.н. «распределительного щита».

- Тот же самый СВМПЭ-S после растворения его в декалине, кристаллизовался в ламеллярной форме с регулярными складками, проходя через состояние геля (СВМПЭ-Sp) (рис.2в). Как известно, структура гель-закристаллизованных образцов близка к структуре мата из монокристаллов, т.е. состоит из наложенных друг на друга ламелей из кристаллитов с регулярными складками, соединенных редкими проходными молекулами.

- Если все предыдущие образцы являлись частично-кристаллическими (степень кристаллическость в зависимости от молекулярной массы образцов и условий их кристаллизации менялась от 47 до 80 %), то четвертым типом исследуемой надмолекулярной структуры являлся ламеллярный поликристалл, сформированный из расплава парафина (*n*-эйкозан, образец П). Структура, закристаллизованного из расплава парафина, не исследовалась в растровом электронном микроскопе из-за методических трудностей, связанных с его низкой температурой плавления. Она моделируется в литературе наложением ламеллярных кристаллов с распрямленными цепями, поскольку короткие молекулы при кристаллизации не образуют складки (рис. 2г). В этих образцах отсутствует неупорядоченная межламеллярная область, состоящая из проходных молекул в различной конформации. В то же время нарушение укладки молекул в кристаллитах могло приводить к образованию межламеллярных микрополостей.

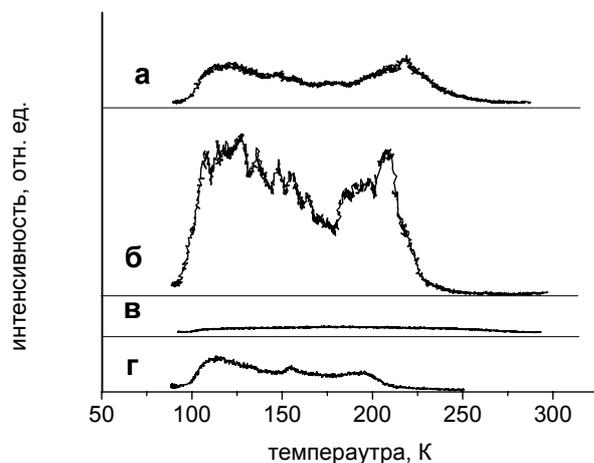


Рисунок 3. Кривые свечения от образцов с различными типами надмолекулярной структуры: а – ПЭ-Ик; б – СВМПЭ-Ск; в – СВМПЭ-Sp; г – П.

Таким образом, мы имели уникальный модельный ряд надмолекулярных структур, образованных макромолекулами одного и того же химического состава, что позволило нам не только выявить влияние структуры на молекулярную подвижность в приповерхностных слоях материала, но и решить вопрос относительно локализации мест стабилизации зарядов, возникающих под воздействием ионизирующего источника и являющихся причиной возникновения термолюминесценции.

На рис.3 приведены кривые свечения, записанные от данных образцов. Прежде всего, обращает на себя внимание влияние типа структуры на интегральную интенсивность свечения. Видно, что образец СВМПЭ-Ск резко выделяется по интегральной

интенсивности свечения I_{int} , (светосумме). Поскольку известно, что термолюминесценция полимеров обусловлена разрушением заполненных электронных ловушек в областях релаксационных переходов, то можно предположить, что концентрация электронных ловушек в этом образце наибольшая. Возникает вопрос – в каких структурных элементах локализованы электронные ловушки. В литературе существуют разногласия по поводу того, где преимущественно стабилизируются заряды - в кристаллических или аморфных областях.

Сопоставление свечения образцов с величинами их степени кристалличности, с характером надмолекулярной структуры и расположением ее элементов по отношению к ионизирующему излучению позволило решить этот принципиально важный вопрос (табл.1).

Таблица 1. Интегральная интенсивность свечения от образцов с различной надмолекулярной структурой.

Полимер	M_w , г/моль	$\chi\%$ ДСК	I_{int} , имп/сек	Надмолекулярная структура
ПЭ – Ик	$60 \cdot 10^3$	75	$160 \cdot 10^3$	Ламели с регулярными и нерегулярными складками, соединенные проходными молекулами разной степени свернутости
СВМПЭ-Ск	$2.5 \cdot 10^6$	47	$450 \cdot 10^3$	Структура типа «шиш-кебаб» (центральный стержень и ламели с большим количеством нерегулярных складок)
СВМПЭ-Sp	$2.5 \cdot 10^6$	80	$60 \cdot 10^3$	Ламели с регулярными складками и малым количеством проходных молекул
П	262	100	$80 \cdot 10^3$	Поликристалл из ламеллярных пластин с распрявленными цепями

Поскольку степень кристалличности, определенная по данным ДСК, у образца СВМПЭ-Sp со структурой монокристаллического мата, составляет 80%, а у шиш-кебабного образца всего 47%, но при этом свечение от первого более, чем в 7 раз меньше, чем свечение от второго, то говорить о преимущественной локализации электронных ловушек в кристаллитах не представляется возможным. Так как в образце СВМПЭ-Sp на поверхности пленки находятся базальные плоскости ламелей, образованные преимущественно регулярными складками (рис.2в), то ионизирующее излучение воздействует только на эти поверхности. Наблюдаемая наименьшая интегральная интенсивность свечения такого образца заставляет предполагать, что заряды не могут стабилизироваться вблизи регулярных складок. В образце СВМПЭ-Ск, с самой большой светосуммой, напротив, на поверхность выходят боковые стороны ламеллярных кебабов, и неупорядоченные области, образованные нерегулярными складками, как это показано на схеме (рис 2б). По-видимому, наибольшая светосумма, наблюдаемая у образца СВМПЭ-Ск, обусловлена наличием большого количества нерегулярных конформеров на складчатой поверхности ламелей («кебабов»). В неполярных предельных углеводородах заряды могут также стабилизироваться и вблизи конформационных дефектов в кристаллитах, типа 2G1 кинков, однако, их количество несомненно, гораздо меньше, чем число конформационных дефектов в неупорядоченных (аморфных) областях. Наличие же свечения от парафина (образец П) указывает на возможность захвата электронов в микрополостях между слоями молекулярных кристаллитов.

Отсюда следует вывод, что светосумма термолюминесценции зависит не от степени кристалличности, а от строения аморфной поверхности ламеллярных образований и неупорядоченных межламеллярных областей, поскольку именно там и локализуются электронные ловушки. Такой вывод сформулирован впервые, так как до сих пор не удавалось четко разделить свечение от разных элементов надмолекулярной структуры.

Таким образом, наблюдаемое свечение обусловлено молекулярной подвижностью участков цепей, приводящей к разрушению электронных ловушек, локализованных в основном в неупорядоченной (аморфной) фазе полимера.

Характер надмолекулярной структуры образцов ПЭ, полученных закалкой, в общих чертах сохранялся, только ламели становились более короткими и изогнутыми. Общий профиль кривых свечения от закаленных образцов также изменялся мало (рис.4).

Однако независимо от молекулярной массы светосумма от образцов, полученных при изотермической кристаллизации, во всех случаях выше, чем от закаленных. Мы полагаем, что при медленной кристаллизации на поверхность образца из объема выталкивается большее количество нерегулярных конформеров, концов молекул, низкомолекулярных фракций, неправильных складок и пр.

Приведенные кривые свечения имеют сложный профиль, свидетельствующий о наложении нескольких элементарных пиков свечения. Но во всех случаях вне зависимости от молекулярной массы и условий кристаллизации, можно отчетливо выделить по крайней мере два широких максимума свечения в областях примерно 120 ± 5 К (НТ – низкотемпературный пик) и 210 ± 5 К (ВТ – высокотемпературный пик) (рис. 4). Важно выяснить, какие типы молекулярной подвижности ответственны за возникновение данных максимумов.

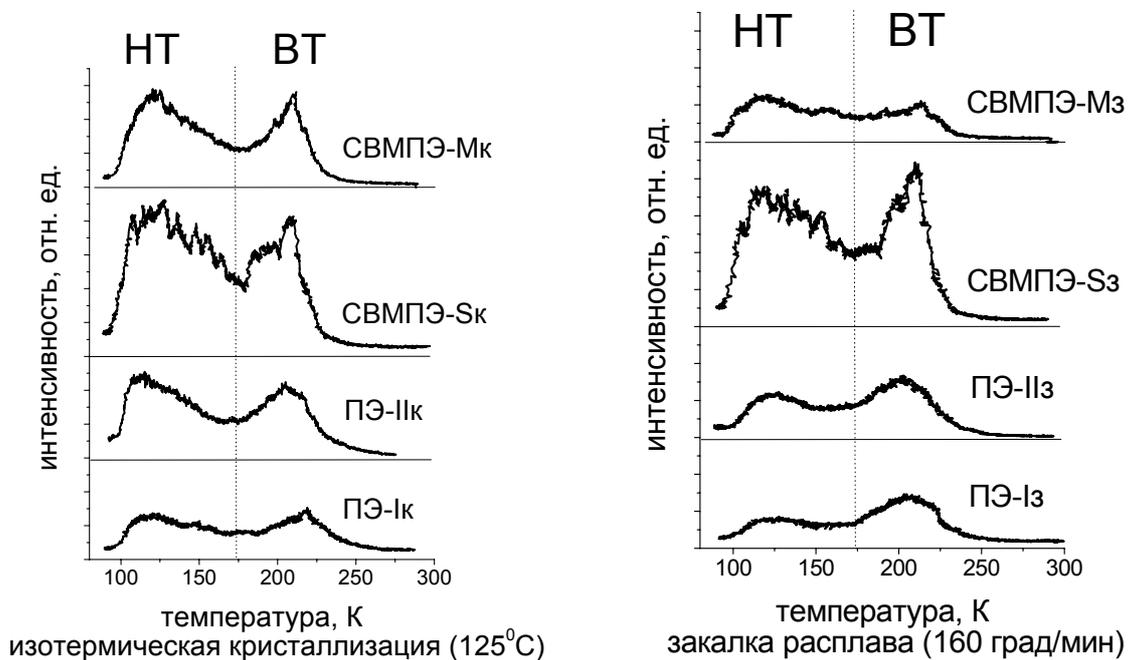


Рисунок 4. Кривые свечения от пленок полиэтилена, полученных изотермической кристаллизацией (к) или закалкой (з) расплава.

Как известно, в случае малой дозы облучения зависимость интенсивности от температуры выражается уравнением кинетики первого порядка:

$$I[T(t)] = \alpha \frac{n(t)}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_{act}}{kT(t)}\right] \quad (1)$$

где I – интенсивность, α – вероятность излучательного перехода, n – количество заполненных электронных ловушек, τ_0 – период тепловых колебаний атомов в твердом теле ($\sim 10^{-13}$ с), E_{act} – энергия активации термолюминесценции, k – постоянная Больцмана, T – температура, t – время. Полагают, что энергия активации E_{act} термолюминесценции близка к энергии активации форм молекулярной подвижности, приводящих к разрушению электронных ловушек, что и является причиной высвобождения захваченных электронов. Энергия активации молекулярной подвижности это минимальная кинетическая энергия, необходимая для перехода кинетической единицы движения через потенциальный барьер из одного равновесного положения в другое. Время ожидания такого перехода τ (время молекулярной

подвижности) однозначно связано с временем релаксации. При этом при использовании статического метода термолюминесценции регистрируются релаксационные процессы с временами релаксации $\sim 1-10$ с.

Схематически, с использованием теории молекулярных орбиталей термолюминесценцию можно проиллюстрировать следующей схемой (рис. 5). При низкой температуре под воздействием плазмы происходит переход части электронов с нижней заполненной молекулярной орбитали (σ) в зону проводимости (1). За дно «зоны проводимости» полиэтилена можно принять высшую незаполненную молекулярную орбиталь (σ^*). По завершении этого процесса часть электронов при термолизации захватывается электронными ловушками, которыми в неполярных полимерах являются конформационные дефекты и межмолекулярные полости, создающие дополнительные энергетические уровни ниже дна зоны проводимости (2). Глубина этих ловушек находится в пределах от 0.1 эВ до 0.8 эВ. При повышении температуры размораживается подвижность сегментов молекул, образующих конформационные дефекты, что приводит к уменьшению глубины ловушки и увеличению вероятности термоактивационного выброса электронов (3). Поэтому энергия активации термолюминесценции близка по своему значению к энергии активации молекулярной подвижности. Рекомбинация освобожденных электронов с макроионами сопровождается возбуждением участка макромолекулы, в котором находился противоион. Энергия возбуждения переносится от молекул матрицы к хромофорным группам (4), всегда присутствующим в реальном полимерном материале, которые излучают кванты света, возвращаясь на основной уровень (5). Поэтому наблюдаемую люминесценцию от полимеров следует отнести к электронным переходам в хромофорных группах.

Проведенные нами спектральные исследования показали что, свечение соответствует флуоресценции виниленовых последовательностей и карбонильных групп (рис. 5 врезка). При этом соотношение полос наблюдаемого спектра мало изменяется при варьировании температуры.

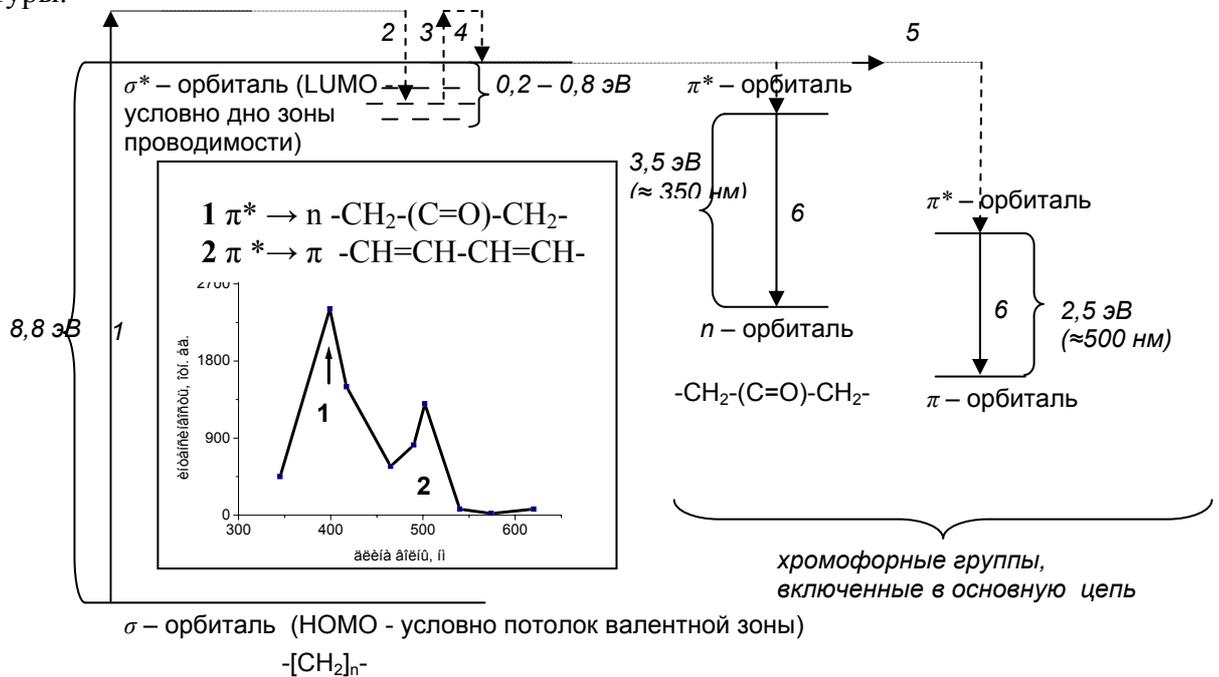


Рисунок 5. Схема электронных переходов. На врезке представлен спектральный состав наблюдаемой люминесценции

Для того, чтобы определить, к каким формам молекулярной подвижности относятся наблюдаемые максимумы, мы вычисляли энергию активации из условия максимума свечения, полученного приравняв нулю производной интенсивности как функции температуры (1):

$$E_{act} = kT_m \ln \left[\frac{kT_0^2}{\tau_0 E_{act} \beta} \right] \quad (2)$$

где T_m – температура максимума свечения, T_0 – начальная температура, β – скорость нагрева К/с, $\tau_0 = 10^{-13}$ с, k – постоянная Больцмана. Энергию активации определяли также и с использованием метода начальных скоростей, заключающегося в анализе роста интенсивности люминесценции на начальном участке кривой свечения.

Определенные нами значения энергии активации составляют 0.3 эВ для НТ- пика и 0.5 эВ для ВТ-пика. Для НТ-пика эта величина оказалась близка к величине энергии активации γ -релаксационного перехода, который обычно относят к размораживанию торсионных колебаний двух-трех мономерных единиц, локализованных вблизи конформационных дефектов в неупорядоченных областях. Как было установлено в [1], элементами структуры, в которых может реализоваться такой тип молекулярной подвижности, являются свободные петли и проходные молекулы с малой степенью свернутости, которые вовлекаются в микроброуновское движение при самых низких температурах (рис. 6). Энергия активации ВТ-пика попадает в интервал значений энергии активации релаксационных β и α -переходов, при которых размораживается квази-независимая (β -переход) и кооперативная сегментальная подвижность (α -переход или переход стеклования), в которую вовлекаются сегменты проходных молекул.

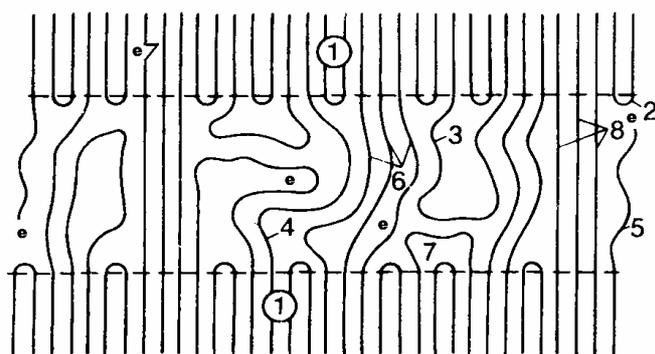


Рисунок 6. Строение неупорядоченной области полиэтилена: 1 - кристаллический сердечник, 2 - регулярная складка, 3,7 - нерегулярные складки с разной степенью свернутости (свободные петли), 4, 6 - проходные ненапрянутые молекулы с разной степенью свернутости, 5 - конец молекулы), 8 - напряженные проходные молекулы; e - места стабилизации электронов.

можно оценить их относительное количество. Для полиэтиленов с низкой молекулярной массой, закристаллизованных из расплава, количество межмолекулярных электронных ловушек, образованных проходными молекулами, больше, чем внутримолекулярных ловушек, тогда как для полиэтиленов с высокой молекулярной массой характерна обратная картина.

На основании предложенной ранее модели строения неупорядоченных областей [2] (рис. 6) было сделано предположение, что за появление НТ-пика ответственно опустошение внутримолекулярных ловушек (в конформерах, в свободных петлях или концах молекул), а за появление ВТ-пика – эрозия ловушек, образованных близко расположенными сегментами проходных молекул с небольшой степенью свернутости (межмолекулярные ловушки).

Поскольку площадь под пиком термолюминесценции пропорциональна числу внутримолекулярных или межмолекулярных электронных ловушек, то из анализа кривых свечения от закаленных и закристаллизованных пленок можно оценить их относительное количество. Для полиэтиленов с низкой молекулярной массой, закристаллизованных из расплава, количество межмолекулярных электронных ловушек, образованных проходными молекулами, больше, чем внутримолекулярных ловушек, тогда как для полиэтиленов с высокой молекулярной массой характерна обратная картина.

Для полиэтиленов с низкой молекулярной массой, закристаллизованных из расплава, количество межмолекулярных электронных ловушек, образованных проходными молекулами, больше, чем внутримолекулярных ловушек, тогда как для полиэтиленов с высокой молекулярной массой характерна обратная картина.

2. Молекулярная подвижность в приповерхностных слоях реакторных порошков сверхвысокомолекулярных полиэтиленов.

Значительное внимание в диссертации было уделено исследованию молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях реакторных порошков СВМПЭ, полученных в

процессе суспензионного синтеза в гептане в лабораторных (СВМПЭ-М) и промышленных (СВМПЭ-С) реакторах и отличающихся своей надмолекулярной структурой. Первые были синтезированы в Институте физико-органической химии НАНБ (Минск, республика Беларусь). Порошок СВМПЭ-С (Stamylan) был любезно предоставлен фирмой DSM.

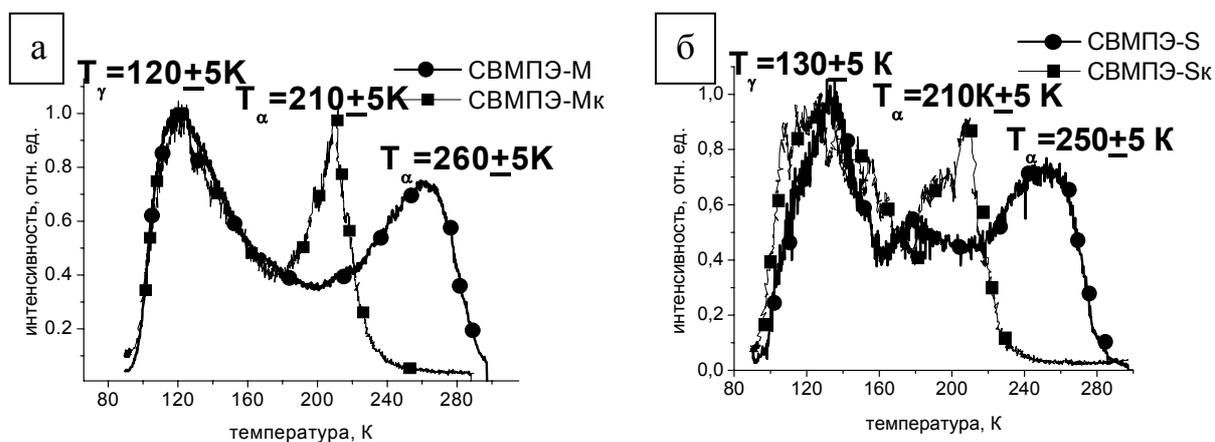


Рис.7. Кривые свечения насцентных реакторных порошков (●)СВМПЭ-М(а) и СВМПЭ-С (б), и пленок (■), полученных кристаллизацией из расплавов этих порошков.

Видно, что ВТ пик в порошке СВМПЭ-М смещен в сторону высоких температур примерно на 50 градусов по сравнению с пленкой, полученной кристаллизацией из расплава того же полимера (образец СВМПЭ-Мк), а в СВМПЭ-С на 40 градусов (рис. 7). Возникает вопрос, чем же вызван такой существенный сдвиг максимума в сторону больших температур. Поскольку этот пик соответствует размораживанию кооперативной сегментальной подвижности (расстекловыванию материала), можно думать, что в поверхностной структуре порошка эта подвижность по какой-то причине затруднена.

Мы полагаем, что это обусловлено специфической структурой насцентного полимера, поскольку формирование надмолекулярной структуры происходит одновременно с процессом синтеза, т. е. кристаллизация происходит в условиях так называемого ограниченного пространства, когда молекула полиэтилена начинает уже кристаллизоваться, будучи еще прикреплена одним концом к катализатору.

Для выяснения структурных особенностей реакторных порошков был проведен рентгеноструктурный анализ в больших углах. На рентгенограммах порошков наряду с дифракционным максимумом от орторомбической ячейки присутствовал дифракционный пик от моноклинной фазы. Известно, что моноклинная фаза полиэтилена термодинамически неравновесна и возникает при приложении сдвиговых усилий к кристаллитам. Деформация сдвига реализуется в случае превышения скорости кристаллизации над скоростью синтеза и передается к кристаллитам через проходные молекулы в неупорядоченной области полимера. В этом случае конформационный состав неупорядоченной области приповерхностных слоев насцентных частиц будет отличаться от состава приповерхностных слоев полимеров закристаллизованных из расплава. Мы предполагаем, что смещение ВТ пика обусловлено специфическим конформационным строением неупорядоченных приповерхностных областей, обусловленным наличием напряжений на проходных молекулах.

3. Сравнение молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях и в объеме полимеров.

а) Кристаллизация из невозмущенного расплава.

С целью выявления возможной разницы в молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях и в объеме полимера проводили сравнение температур стеклования (T_c), полученных при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА) и плазмоиндуцированной термолюминесценции (ПИТЛ) для одних и тех же образцов ПЭ-Із и СВМПЭ-Ск, закристаллизованных из расплава. Первые два метода позволяют оценить молекулярную подвижность в объеме, а последний, как было показано выше – в приповерхностных нанослоях образцов. В методе ДСК T_α (T_c) определяют по положению ступеньки на кривой зависимости теплоемкости от температуры, а для метода ДМА - по пиковому положению на кривой зависимости тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) от температуры. Механические испытания проводили при частоте 1 Гц, которая соответствует эффективной частоте метода ДСК и ПИТЛ. Нагрев во всех опытах проводили со скоростью 10 К/мин. В таблице 2 приведены температурные положения перехода стеклования, определенные вышеперечисленными методами для образцов ПЭ-Із и СВМПЭ-Ск.

Температура стеклования объема, определенная, как по ДСК термограммам, так и по релаксационному спектру внутреннего, оказалась на 40-50К выше, чем $T_\alpha(T_c)$ в приповерхностных слоях пленок полиэтилена, закристаллизованных из расплава, что можно объяснить меньшим межмолекулярным взаимодействием в приповерхностных слоях по сравнению с объемом. Эти выводы согласуются с результатами ряда других авторов, также обнаруживших существование на поверхности полимеров расстеклованного поверхностного слоя. Такие данные были получены, как для аморфных, так и для частично-кристаллических гибкоцепных полимеров [3, 4]. Однако мы обнаружили, что возможна и обратная ситуация, когда молекулярная подвижность на поверхности полимера, оказывается заторможенной по сравнению с его объемом, что имеет место при кристаллизации полимера в условиях ограниченного пространства при синтезе.

Таблица 2. Температурное положение перехода стеклования, определенное различными методами.

Образец	ПИТЛ	ДМА	ДСК
	T_α , К±5	T_α , К±5	T_α , К±5
ПЭ-Із	205	245	255
СВМПЭ-Ск	210	260	260

б) Кристаллизация при синтезе

Для выявления разницы молекулярной подвижности в нанослоях реакторных порошков и в их объеме, мы проводили сравнение кривых свечения, полученных от одного и того же

реакторного порошка СВМПЭ-М, при его возбуждении плазмой тлеющего разряда (ПИТЛ) и глубоко проникающего гамма – излучения (радиотермолюминесценция-РТЛ) (рис. 8).*

В первом случае анализируются релаксационные переходы лишь в приповерхностном слое частиц порошка толщиной в несколько нм, а во втором - детектируются релаксационные переходы, происходящие во всем объеме частиц реакторного порошка. Сравнение кривых свечения, полученных при воздействии плазмы и проникающего γ –излучения, указывает на существенную разницу в температурном положении перехода стеклования. Если в приповерхностных слоях порошка размораживание кооперативной сегментальной подвижности происходило при 260 К, то в объеме при 170 К. Поскольку, как было показано выше, смещение перехода стеклования обусловлено наличием напряжений на проходных молекулах, приводящим к образованию моноклинной фазы, то наблюдаемая разница дает основание сделать вывод, что моноклинная фаза сосредоточена преимущественно именно в приповерхностных слоях.

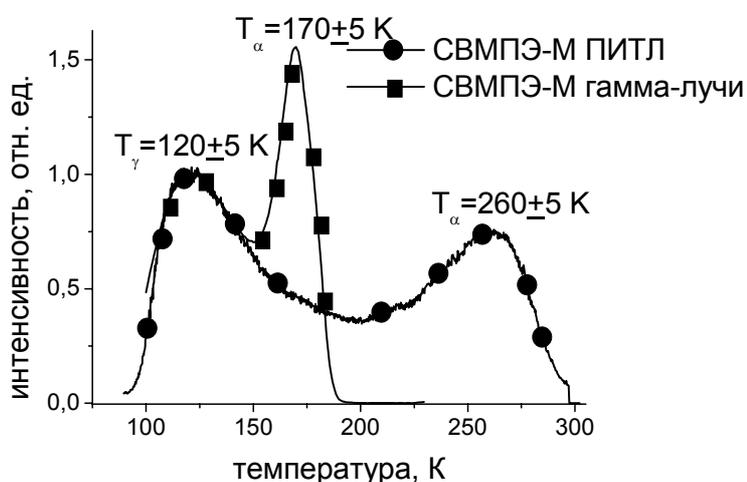


Рисунок 8. Кривые свечения для порошка СВМПЭ полученные при использовании различного ионизирующего излучения.

Наблюдаемое различие в соотношении молекулярной подвижности поверхности и объема в пленках, полученных кристаллизацией из расплава и реакторных порошках СВМПЭ позволяет заключить, что оно зависит от условий кристаллизации. Молекулярная подвижность в приповерхностных слоях ПЭ, закристаллизованного из невозмущенного расплава, выше, чем в объеме полимера, а подвижность в приповерхностных слоях синтезированных насцентных частиц полимера, кристаллизация которых происходила в условиях ограниченного пространства, ниже, чем в объеме.

3. Изменения в молекулярной подвижности в приповерхностных слоях реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена после воздействия термических и силовых полей.

Изучение воздействия тепловых и силовых полей на молекулярную подвижность в приповерхностных слоях представляется особенно важным в связи с разработкой в настоящее время безрастворного метода получения высокопрочного волокна из СВМПЭ. Этот метод

* Данные по РТЛ были получены по нашей просьбе и любезно предоставлены нам сотрудником Института Синтетических Полимерных Материалов им. Н. С. Ениколопова В. А. Ауловым.

состоит из трех стадий: компактизации, спекания и ориентационной вытяжки: Компактизация, т.е. холодное прессование, проводится для приведения исходных насцентных частиц реакторного порошка в более тесный контакт и удаления «пойманного» между ними воздуха. Спекание, т.е. отжиг компактизованного материала под давлением, проводится для создания когезионных связей между частицами и получения достаточно прочной заготовки, способной выдержать ориентационные усилия и не разорваться преждевременно до достижения предельных кратностей вытяжки. Очевидно, что как в процессе компактизации, так и в процессе спекания, важную (и возможно определяющую) роль играет молекулярная подвижность в приповерхностных слоях насцентных частиц.

Исходными объектами исследования служили лабораторные (СВМПЭ-М) и коммерческие (СВМПЭ-S) реакторные порошки СВМПЭ. На основании анализа собственных и литературных данных был выбран оптимальный режим компактизации, а именно, давление 95 МПа и время 5 мин. Температуру спекания выбирали на основании данных ДСК и работали

в пределах температуры начала пика плавления кристаллитов. Время спекания составляло 30 минут, а приложенное давление 95 МПа

Для выяснения особенностей характера молекулярной подвижности при компактизации и спекании нами были проведен анализ кривых свечения записанных от компактизованных (СВМПЭ-Sкомп и СВМПЭ-Мкомп) и спеченных пленок (СВМПЭ-Sсп и СВМПЭ-Мсп).

На рис. 9 представлены кривые свечения от компактизованных и спеченных образцов порошков СВМПЭ-М и СВМПЭ-S. Видно, что кривые свечения порошков, подвергнутых воздействию температурно-силовых полей, изменяются неодинаково. После компактизации порошка СВМПЭ-S пик при 150К, приписываемый размораживанию подвижности в неупорядоченных межфибриллярных областях, уже не разрешается, как отдельный максимум, но НТ-пик (γ -релаксационный процесс) и ВТ-пик (пик стеклования) сохраняются. После спекания на кривой свечения остается только один пик при $T=208$ К и значительно уменьшается светосумма по сравнению со светосуммой компактизованной пленки. Отсюда следует, что компактизация этого

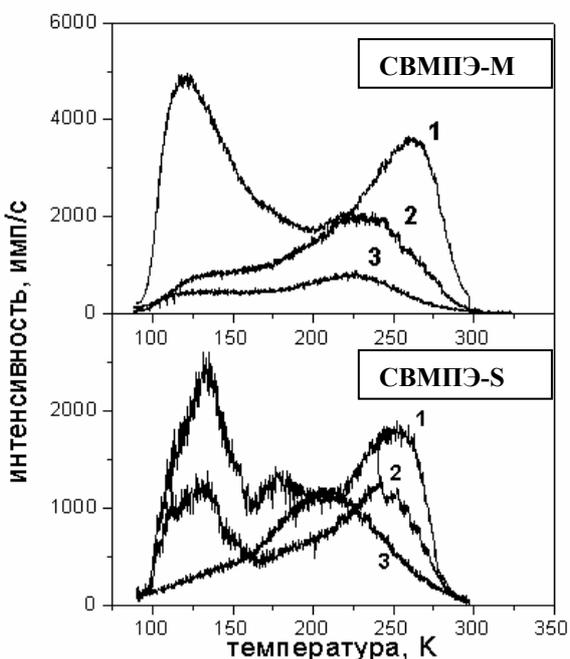


Рисунок 9. Изменения в кривых свечения при спекании и компактизации. 1 – реакторный порошок, 2 – компактизованная пленка, 3 – спеченная пленка.

порошка практически не изменяет приповерхностную структуру насцентных частиц. Изменение поверхностной структуры и образование когезионных связей между частицами происходит только при спекании, при котором разгружаются напряженные проходные молекулы и изменяются конформации молекул в неупорядоченных областях, что приводит к смещению ВТ-пика в сторону меньших температур.

Для порошка СВМПЭ-М наблюдается иной характер изменения кривой свечения. Температура релаксационного перехода стеклования (ВТ-пик) уменьшается уже после компактизации, что свидетельствует об изменении конформационного состава неупорядоченных областей в приповерхностных нанослоях частиц и образовании между ними когезионных связей. Интенсивность γ -перехода (НТ-пик) резко падает из-за объединения частиц. При спекании эти процессы продолжаются.

Таким образом, пластическая деформация при компактизации реакторного порошка СВМПЭ-М приводит к эффективной разгрузке напряженных проходных молекул, в то время как такое же воздействие на частицы коммерческих образцов, не разгружает напряженные проходные молекулы, сосредоточенные в основном в фибриллярных тяжах (см. рис. 9). Фибриллярные тяжи, как более жесткие элементы структуры препятствуют пластической деформации и коалесценции насцентных частиц.

Спекание приводит к более сильным перестройкам в структуре, захватывающим, в том числе, и кристаллические области. Моноклинные кристаллиты, существующие благодаря напряжениям на проходных молекулах, перестраиваются в орторомбические, благодаря изменению структуры в неупорядоченных областях. Спекание приводит к уменьшению температуры перехода стеклования, как в порошке СВМПЭ-М, так и в коммерческом образце СВМПЭ-S, однако, в СВМПЭ-М_{сп} образце она остается выше, чем в СВМПЭ-S_{сп} примерно на 10 К. Существенно большая прочность спеченного СВМПЭ-М_{сп} образца по сравнению с СВМПЭ-S_{сп} позволяет заключить, что именно эти сегменты молекул, размораживание подвижности которых происходит в области температуры стеклования, могут быть отнесены к когезионным связям, формирующимся в процессе компактизации и спекания.

Как уже говорилось выше, γ -релаксация вызывает эрозию внутримолекулярных ловушек, а переход стеклования, при котором активизируется сегментальная подвижность, разрушает преимущественно межмолекулярные ловушки. Соотношение между этими переходами (отношение R между площадями под высокотемпературной и низкотемпературной частью кривых свечения) у порошка СВМПЭ-М несколько выше, чем у порошка СВМПЭ-S. После компактизации, как видно из Табл.2, это соотношение в исследуемых реакторных порошках изменяется в по-разному.

Таблица 3. Изменение в соотношении количества межмолекулярных и внутримолекулярных ловушек после компактизации реакторных порошков.

Образец	Отношение площади высокотемпературного максимума к площади низкотемпературного (R)	Изменение соотношения площадей пиков после компактизации порошка $R_{\text{комп}}/R_{\text{порошка}}$
СВМПЭ-М	0.91	3.88/0.91= 4.3
СВМПЭ-М_{комп}	3.88	
СВМПЭ-S	0.85	1.07/0.85= 1.25
СВМПЭ-S_{комп}	1.07	

После компактизации величина R резко возрастает у пленки, полученной из порошка СВМПЭ-М, но почти не меняется у образца, компактированного из коммерческого порошка СВМПЭ-S, что свидетельствует об увеличении количества межмолекулярных ловушек в приповерхностных нанослоях насцентных частиц СВМПЭ-М уже на этапе компактизации, приводящей к созданию монолитного образца. Эти оценки подтверждают эффективное создание когезионных связей между насцентными частицами порошка СВМПЭ-М уже на стадии компактизации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.

Впервые проведено систематическое исследование молекулярной подвижности в приповерхностных слоях по-разному закристаллизованных полиэтиленов различных молекулярных масс с использованием метода плазмоиндуцированной термолюминесценции. Раскрыты основные возможности метода. Установлено, что электронные ловушки локализируются преимущественно в неупорядоченных областях полиэтилена.

Показано, что молекулярная подвижность в приповерхностных слоях полимеров в первую очередь определяется надмолекулярной структурой и расположением морфологических элементов на поверхности.

При проведении комплексного исследования с использованием метода термолюминесценции и методов релаксационной спектроскопии выявлена разница между сегментальной молекулярной подвижностью в приповерхностных слоях и в объеме полимера.

Обнаружено, что температура стеклования объема полиэтилена, закристаллизованного из расплава, выше, чем температура стеклования его приповерхностного слоя.

Впервые обнаружено, что при специфических условиях кристаллизации во время синтеза при низких температурах квазинеzависимая и кооперативная сегментальная подвижность в приповерхностных нанослоях реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена ниже, чем в объеме частиц.

Показано, что низкая молекулярная подвижность в приповерхностных слоях насцентных частиц обусловлена специфическим строением неупорядоченных областей, в которых присутствуют напряженные проходные молекулы.

Список цитируемой литературы.

1. Строение неупорядоченных областей в ламелях линейного полиэтилена. Егоров Е. А., Жиженьков В. В., Марихин В. А. и др. ВМС, сер. А, 1983, т. 25, с. 693-701.
2. Особенности молекулярного движения в ламелярном полиэтилене в температурной области 100-400 К. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. ВМС, сер. А, 1985, т. 27, с. 771-779.
3. Yu. M. Boiko. New Simple Method of Measuring the Surface Glass Transition Temperature of Polymers. J. Pol. Sci. Part B: Pol. Physics, 2010, v. 48, p. 2012-2021.
4. Surface relaxations in polymers. Y. Liu, T. P. Russell, M. G. Samant et al. Macromolecules, 1997, v. 30, p. 7768-7771.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах:

1. *Liubov Myasnikova, Nicolai Blashenkov, Yurii Boiko, Elena Ivan'kova, Alexei Kalachev, Dmitrii Lebedev, Vyacheslav Marikhin, Elena Radovanova.* Relaxation Processes in Polymer Surface Layers.// Macromol. Symp., 2006, vol. 242 Iss. 1 P. 182-192.
2. *Д. В. Лебедев/ Е. М. Иванькова, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, V. Seydewitz.* Строение поверхности насцентных частиц реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена.// ФТТ, 2009, т. 51 вып. 8 С. 1645-1652.
3. *Лебедев Д. В./ Бойко Ю. М., Иванькова Е. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Радованова Е. И.* Структура и релаксационные переходы в насцентных частицах сверхвысокомолекулярного полиэтилена.// Перспективные материалы, 2009, № 7, С. 181-184.
4. *Д. В. Лебедев / Е. Н. Власова, Е. М. Иванькова, А. А. Калачев, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. В. Нащекин, Е. И. Радованова.* Возможности метода термолюминесценции

для оценки молекулярной упаковки в приповерхностных слоях полимеров. // ЖСХ, 2010, т. 51, С. 120-128.

Соавторство в монографии:

5. *L.P. Mysnikova / Yu.M. Boiko, V.M. Egorov, E.M. Ivan'kova, D.V. Lebedev, V.A. Marikhin, E.I. Radovanova, G.H. Michler, V. Seydewitz, S. Goerlitz.* chapter 5 Fine structure of UHMWPE reactor powder and its change in mechanical and thermal fields // сборник «Reactor Powder Morphology» под редакцией L.P. Myansikova и P. Lemstra, New York, USA, Nova Science Publishers, 2010.

Тезисы докладов:

6. *Д. В. Лебедев, Ю. М. Бойко, Е. М. Иванькова, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Е. И. Радованова.* Структура и релаксационные переходы в насцентных частицах сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Тезисы докладов открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы. УМЗНМ-2008.» (г. Уфа, 4-9августа 2008 г.) С. 120.
7. *D. V. Lebedev, Yu. Boiko, E. M. Ivan'kova, L. P. Myasnikova, V. A. Marikhin.* Structural changes in UHMWPE reactor powders upon compaction and sintering revealed by thermoluminescence method. 13 International Conference Polymeric Materials 2008 (13 Internationale Fachtagung polymerwerkstoffe 2008). «Properties Processing Modification Application of Polymeric Materials».(г. Хале, Германия, 24-26 сентября 2008г.) Abstracts. PII-56
8. *Мясникова Л. П., Бойко Ю. М., Иванькова Е. М, Лебедев Д. В., Марихин В. А., Мясников А. Л., Радованова Е. И.* Влияние структуры насцентных частиц сверхвысокомолекулярного полиэтилена на их способность к спеканию и созданию прочного материала. Материалы XLVII международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (г. Нижний Новгород, 1-5 июля 2008г.). С. 363-365.
9. *Лебедев Д. В. Калачев А. А. Мясникова Л. П. Марихин В. А.* Возможности метода термолуминесценции для оценки молекулярной упаковки в приповерхностных слоях полимеров. Тезисы докладов 1-ой всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов. МИССФМ-2009.» С. 50.
10. *Д. В. Лебедев, Л. П. Мясникова, В. А. Марихин, Е. И. Радованова.* Влияние условий кристаллизации на процессы стабилизации и рекомбинации зарядов в приповерхностных слоях полиэтилена. Тезисы докладов конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и северо-запада Физика. СПб. (г. Санкт-Петербург, 27-28 октября 2010г.) С. 103.
11. *L.P. Myasnikova, D.V.Lebedev, V.A.Marikhin, A.L. Myasnikov, E.I.Radovanova.* Influence of crystallization conditions on relaxation properties of polymer near-surface layers. World Forum on Advanced Materials, Polychar 19 (Kathmandu, Nepal, March 20-24, 2011). Book of abstracts. P. 74.