

На правах рукописи



СИТНИКОВА Вера Евгеньевна

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ
ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Тверь – 2015

Работа выполнена на кафедре физической химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Тверской государственной университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой физической химии
Пахомов Павел Михайлович

Официальные оппоненты: **Антипов Евгений Михайлович**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Московский
государственный университет имени М.В.
Ломоносова», заместитель декана факультета
фундаментальной физико-химической инженерии

Коршак Юрий Васильевич
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Российский
химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева», профессор кафедры инновационных
материалов и защиты от коррозии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт химической физики имени Н.Н.Семенова
Российской академии наук

Защита состоится «24» декабря 2015 г. в 13 час.00 мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: г. Тверь, ул. Володарского 44а и в сети Интернет на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»:
<http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь совета
по защите докторских и кандидатских
диссертаций Д 212.263.02,
кандидат химических наук, доцент



М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время растет производство различных полимерных материалов: композиты, смеси, мембраны, сорбенты и др. Для придания полимерному изделию необходимых свойств (механических, термических, электрических, сорбционных и др.) в него вводят частицы органических и неорганических наполнителей. При этом важно, чтобы наполнитель равномерно или особым образом распределялся по объему полимерной матрицы и не агрегировал в частицы больших размеров. В свою очередь, пористые полимерные материалы также широко используются на практике в качестве мембран, сорбентов, носителей катализаторов и др. От наличия пор, их строения и распределения по объему существенно зависят механические, сорбционные, диффузионные и другие свойства полимерного образца. Поэтому разработка нового экспериментального метода, позволяющего характеризовать строение полимерных композиционных и пористых материалов (особенно в объеме образца), является чрезвычайно актуальной задачей.

Для характеристики частиц наполнителя или пор в полимерном материале существует множество инструментальных методов, но каждый из них имеет определенные недостатки. Главным недостатком, например, микроскопических методов является затруднительность анализа частиц наполнителя или пор в объеме образца. Осуществляя же скол с образца для получения микрофотографии, мы неизбежно его деформируем и подвергаем деструкции. Лишенным данного недостатка является предлагаемый нами спектроскопический метод (подход), основанный на использовании оптического (ИК, видимый и УФ диапазоны) диапазона длин волн для характеристики дисперсных частиц (поры, частицы наполнителя) внутри полимерной матрицы. Известно, что при прохождении излучения через образец ослабление его интенсивности происходит за счет поглощения и рассеяния света. В отличие от других существующих методов анализа рассеивающих («мутных») сред (электронная микроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние и др.) спектроскопический способ отличается доступностью, простотой, эффективностью, является неразрушающим и открывает дополнительные возможности в анализе рассеивающих частиц.

Цель работы состоит в разработке спектроскопического метода для характеристики структуры широкого круга полимерных дисперсных систем.

Задачами исследования являются:

- исследование влияния концентрации и размера дисперсных частиц (поры и частицы наполнителя) на рассеяние во всем оптическом диапазоне (УФ, ближний, средний и дальний ИК диапазоны) длин волн спектра;
- установление границ использования развиваемого спектроскопического метода для определения размеров рассеивающих частиц;
- разработка в рамках спектроскопического подхода методики для определения анизотрии и ориентации анизотричных рассеивающих частиц внутри полимерной матрицы;

- апробация метода на различных пористых полимерных материалах, композитах и водных суспензиях.

Научная новизна работы состоит:

- в разработке нового неразрушающего спектроскопического экспресс-метода для характеристики структуры полимерных дисперсных систем (размер пор и частиц наполнителя, их распределение по размерам, анизометрия и ориентация анизометричных пор и частиц наполнителя внутри полимерной матрицы) в широком диапазоне длин волн (от 300 нм до 100 мкм);

- в том, что новый метод открывает дополнительные возможности характеристики строения дисперсных частиц внутри полимерной матрицы, наряду с методом динамического рассеяния света (в случае водных суспензий), а также микроскопией и малоугловым рентгеновским рассеянием (в случае полимерных композитов и пористых материалов).

Практическая значимость работы

Разработанный спектроскопический метод (определение среднего размера, распределения по размерам, анизометрии и ориентации дисперсных частиц внутри полимерной матрицы) может быть использован для контроля качества полимерных дисперсных систем (пористых материалов, полимерных композитов, полимерных смесей и водных суспензий) в ходе их получения и эксплуатации, а также при решении научно-исследовательских задач.

На защиту выносятся:

- разработанный спектроскопический метод для определения среднего размера, распределения по размерам, анизометрии и ориентации дисперсных частиц внутри полимерной матрицы;

- установленные зависимости сорбционных и механических свойств пористого материала от его структуры, а также механических и электрических свойств полимерных композитов на основе полипропилена (ПП) наполненных углеродными нановолокнами (УНВ) от ориентации УНВ внутри полимерной матрицы.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на **18 конференциях** (XVI-XXII Региональных Каргинских чтениях (G-RISC International student conference “Science and Progress” DAAD (С.-Петербург 2011, 2012, 2013), VIII Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (С.-Петербург, 2012 г.), IV научная конференция (с международным участием) АХО-4: “Достижения и проблемы” (Ереван, 2014), IV международная конференция «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2014), German-Russian Conference on Fundamentals and Applications of Nanoscience (Germany, Berlin, 2012), международная научно-практическая конференция «Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики» (Ташкент, 2011), Шестая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2014» (

Москва, МГУ, 2014), IV Всероссийская конференция с международным участием «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Истра, 2012), 8 Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2012), 2 Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ-2013 (Новосибирск, 2013), Всероссийская научная конференция по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых «Адсорбция-2013» (Тверь, 2013), 6, 7, 8 Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии «Менделеев-2012, 2013, 2014» (Санкт-Петербург, 2012, 2013, 2014), IX International conference of young scientists on chemistry «MENDELEEV 2015» (Saint Petersburg, 2015)), **2 симпозиумах** (8th Intern. Symposium “Molecular order and mobility in polymer systems” (St. Petersburg, 2014), 19th European Symposium on Polymer Spectroscopy “ESOPS 19” (Czech Republic, Prague, 2013)) и на **1 съезде** (24 Съезда по спектроскопии (Москва-Троицк, 2010)).

Публикации. Результаты исследования отражены в **34** публикациях (из них **6** статей в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК), **2** заявках на патент и **1** учебном пособии.

Полученные экспериментальные данные используются автором на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (ТвГУ) при проведении лекционных и лабораторных занятий по курсу «Физические методы исследования», а также при выполнении курсовых и дипломных работ студентами кафедры.

Результаты диссертационного исследования вошли в ряд научно-исследовательских работ:

- 1) Грант Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «Участник молодёжного Научно-инновационного Конкурса» («У.М.Н.И.К.») ГК №3663ГУ1/2014 «Разработка спектроскопического метода характеристики рассеивающих частиц внутри полимерной матрицы»;
- 2) Грант Германо-русского междисциплинарного научного центра (G-RISC) DAAD. Номер проекта **C-2012a-2** «Spectroscopic Identification of the Sizes of Scattering Nanoparticles in Polymer Composites»;
- 3) Грант Германо-русского междисциплинарного научного центра (G-RISC) DAAD. Номер проекта **C-2013b-3** «Application of Raman spectroscopy for characterization of the polymeric nanocomposite, blend, porous material morphology»;
- 4) Грант Германо-русского междисциплинарного научного центра (G-RISC) DAAD. Номер проекта **C-2014b-7** «Application of near-, far-IR and fluorescence spectroscopy for analysis of the polymeric nanocomposite and blend morphology»;
- 5) Государственное задание Минобрнауки РФ (проектная часть), договор №4.1325.2014/К.

Личный вклад автора. Автором лично выполнены все эксперименты по исследованию образцов полимерных дисперсных систем, приведенные в диссертации. В постановке задачи, анализе и обсуждении полученных результатов, подготовке публикаций автор принимал непосредственное участие вместе с научным руководителем Пахомовым П.М. и Хижняк С.Д. – заведующей лабораторией спектроскопии ТвГУ. Микрофотографии трековых мембран, полимерных пористых пленок, приведенные в диссертации, получены совместно с Ивановой А.И. – ассистентом кафедры прикладной физики ТвГУ.

Достоверность результатов работы основана на комплексном использовании современных экспериментальных методов исследования ЦКП ТвГУ «Лаборатория спектроскопии» (ФГБОУ ВО «ТвГУ») и программного обеспечения при изучении и анализе полученных результатов, получении результатов, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям, а также практическом внедрении результатов исследования в учебный процесс.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 138 страницах текста и состоит из введения, четырех глав, выводов и списка используемой литературы (193 наименования), содержит 14 таблиц и 75 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного направления, практическая значимость и новизна, сформулирована основная цель исследования.

Первая глава посвящена обзору литературы. В главе обсуждаются основные характеристики полимерных дисперсных систем (мутных сред). Уделено внимание различным способам получения полимерных дисперсным системам и изучения пористых и наполненных полимерных материалов. Рассмотрено понятие «мутности» среды и возможные случаи рассеяния света (рэлеевское, дифракционное, рассеяние Ми), его возможные приложения в различных методах исследования. Описаны наиболее известные методики оценки структуры полимерных дисперсных систем на основе рассеяния электромагнитного излучения.

Вторая глава содержит описание основных экспериментальных методик и объектов, использованных в работе. В данной работе объектами исследования являлись водные суспензии порошков, часто использующихся в качестве наполнителей для полимерных композитов, пористые полимерные пленки на основе полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), полученные методом ориентационного вытягивания, трековые мембраны на основе ПП, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната (ПК). Перфорированные пленки на основе ПП с плоскопараллельными цилиндрическими сквозными порами получали путем прокалывания монолитной пленки острой металлической иглой.

Также использовались полимерные композиты на основе поливинилового спирта (ПВС), ПЭТФ, ПП и полистирола (ПС). В качестве наполнителей использовали частицы различной геометрической формы (сфера, волокно, плоская чешуйка): оксид титана (TiO_2), карбонат кальция (CaCO_3), тальк, монтмориллонит, углеродные нановолокна (УНВ), многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), жидкий кристалл 5СВ.

В качестве основного метода исследования был выбран метод ИК спектроскопии (Фурье-ИК спектрометры «EQUINOX 55» и «Vertex 70» фирмы «Bruker» и УФ-видимой спектроскопии (УФ –видимый спектрометр «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific»). Кроме того, в работе использованы методы оптической (оптический микроскоп «Neophot 30» и «Axiotech» («CarlZeiss»), «Hyperion 1000» («Bruker»), «Olimpus» («Horiba»)), сканирующей электронной микроскопии («JEOL 6610LV» и «Hitachi SU8030») и динамическое светорассеяния – ДСР («Zetasizer Nano» фирмы «Malvern»).

Построение кривых распределения пор по размерам в пленке из данных оптической и электронной микроскопии осуществлялось путем подсчета и измерения диаметра всех пор и частиц наполнителя на микрофотографии образца.

Во второй главе также изложены основные положения спектроскопической методики, с помощью которой изучены основные характеристики пористых и наполненных материалов.

Суть развиваемого спектроскопического подхода заключается в том, что при прохождении ИК или УФ излучения через неоднородную среду (пористый или наполненный полимерный образец толщиной l) происходит ослабление его интенсивности за счет поглощения материалом матрицы (A) и упругого рассеяния (S) на границе с порами или частицами наполнителя. При этом интенсивность падающего излучения I_0 уменьшается до величины прошедшего излучения I_T . Коэффициент ослабления излучения ε включает в себя поглощательную ε_A и рассеивающую ε_S части. Математически это можно выразить следующим образом:

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_S \quad (1)$$

$$\varepsilon_A = \frac{1}{l} \lg \frac{I_0}{I_T} = \frac{A}{l} \quad \text{или} \quad A = \varepsilon_A l = k_A c l, \quad (2)$$

$$\varepsilon_S = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_S} = \frac{S}{l} \quad \text{или} \quad S = \varepsilon_S l \sim k_S c l, \quad (3)$$

где k_A и k_S – коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно, c_A и c_S – концентрация поглощающих или рассеивающих центров соответственно, I_S - интенсивность рассеянного излучения. Следует еще отметить, что k_S зависит как от размера, так и формы рассеивающих частиц. Таким образом, величины ε_A и ε_S пропорциональны концентрации поглощающих c_A и рассеивающих частиц c_S , а также коэффициентам поглощения k_A и рассеяния k_S , соответственно.

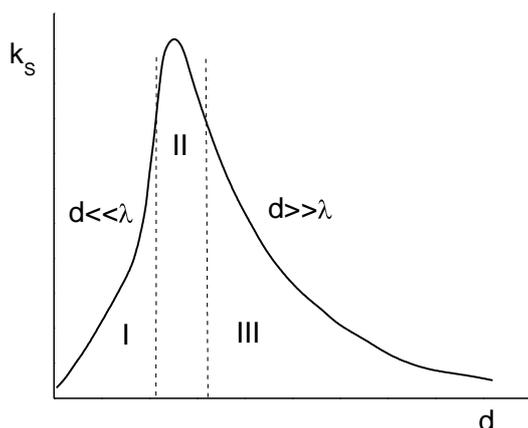


Рис. 1. Зависимость коэффициента рассеяния от размера рассеивающих частиц: I – область рэлеевского рассеяния, II- область дифракционного рассеяния, III- область рассеяния Ми, d – размер рассеивающего объекта, λ – длина волны падающего на образец излучения

В зависимости от соотношения между размерами рассеивающих агентов и длиной волны проходящего через образец электромагнитного излучения доля рассеянного света будет различной. На рис. 1 представлена зависимость коэффициента рассеяния k_s для случаев рэлеевского рассеяния, рассеяния Ми и дифракционного рассеяния. Видно, что максимальный эффект достигается в том случае, когда размеры рассеивающих частиц сопоставимы с длиной волны. Исключая эффект поглощения самим полимером (путем вычитания из спектра рассеивающего образца спектр нерассеивающего той же толщины для всего доступного

диапазона), получим спектр рассеяния падающего излучения «мутным» образцом.

Для нахождения концентрации и размера рассеивающих частиц, их распределения по размерам использован следующий спектроскопический эффект: в том случае, когда размеры рассеивающих частиц (поры или частицы наполнителя) совпадают с длиной волны падающего излучения, происходит существенное снижение светопропускания, в результате в оптическом спектре наблюдается характерный «перегиб».

Определение среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам основано на том, что в случае дифракционного упругого рассеяния (длина волны совпадает с размером частицы) коэффициент рассеяния существенно больше, чем для случая рэлеевского рассеяния (малые рассеивающие частицы) или рассеяния Ми (крупные рассеивающие частицы, действуют законы геометрической оптики). Выделяя в оптическом спектре компоненту, связанную с рассеянием на частицах наполнителя, путем вычитания из спектра ненаполненного (монокристаллического) материала спектр наполненного (или пористого) и дифференцируя эту компоненту (спектр вычитания) по длине волны (с учетом факта дифракционного рассеяния), легко получить распределение рассеивающих частиц (пор) по размерам (рис. 2). При этом положение максимума на кривой распределения (рис.2 в) будет соответствовать среднему размеру рассеивающих частиц, а высота максимума или интегральная площадь под кривой рассеяния будут пропорциональны концентрации рассеивающих частиц.

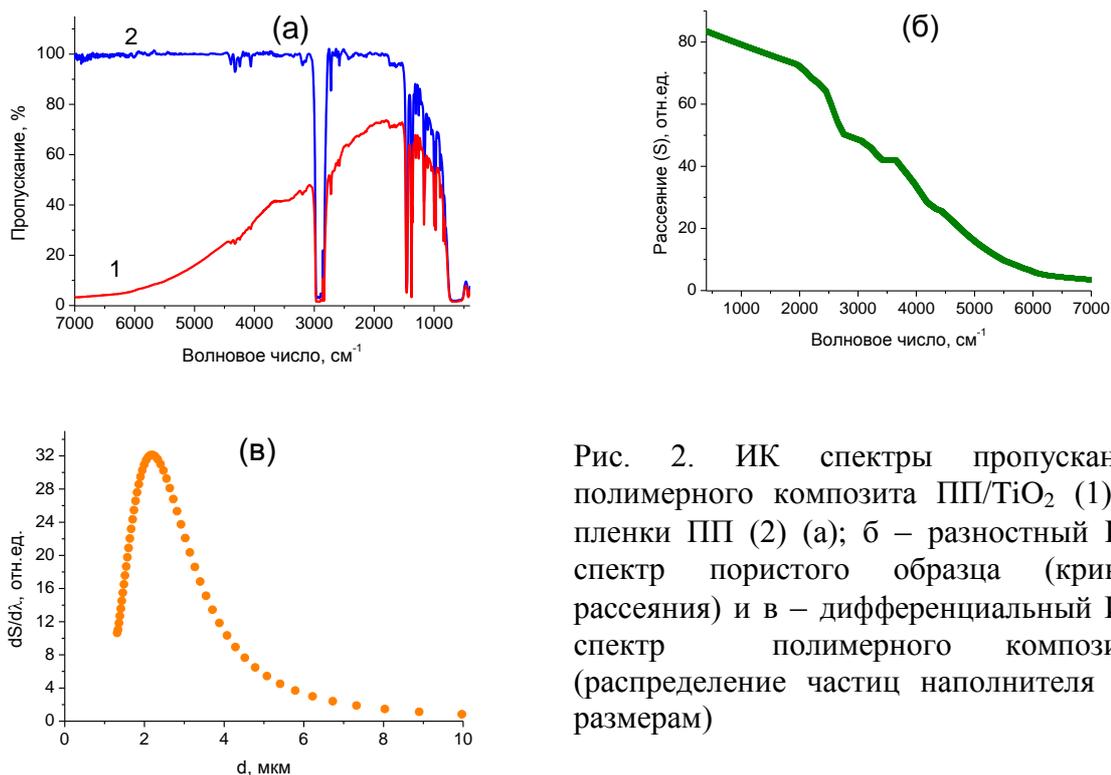


Рис. 2. ИК спектры пропускания полимерного композита ПП/TiO₂ (1) и пленки ПП (2) (а); б – разностный ИК спектр пористого образца (кривая рассеяния) и в – дифференциальный ИК спектр полимерного композита (распределение частиц наполнителя по размерам)

Следует также отметить, что для хорошего проявления эффекта рассеяния в спектре образца необходимо, чтобы показатели преломления и удельные плотности полимерной матрицы и наполнителя отличались друг от друга как можно больше:

$$|\rho_M - \rho_H| > 0; |n_M - n_H| > 0, \quad (4)$$

где ρ_M , n_M и ρ_H , n_H – соответственно плотность и показатель преломления вещества матрицы или наполнителя.

В *третьей главе* рассмотрено проявление рассеяния в различных полимерных дисперсных средах, исследованы свойства полимерных дисперсных сред, влияющие на величину рассеяния излучения.

В том случае, когда размер пор сопоставим с длиной волны падающего электромагнитного излучения, в ИК спектрах пористых полимерных материалов наблюдается эффект сильного рассеяния света, особенно в высокочастотной области ИК спектра (происходит существенное снижение пропускания за счет наложения эффекта рассеяния, и спектр пористого материала имеет характерный S-образный вид) (рис. 2 а (1)).

Этот эффект рассеяния справедлив для всего оптического диапазона. На рис.3 представлены спектры пропускания трековых мембран с различным диаметром пор, записанные в диапазонах УФ, видимого, ближнего, среднего и дальнего ИК излучения. С ростом диаметра пор характерный перегиб в спектрах сдвигается в сторону меньших значений волновых чисел.

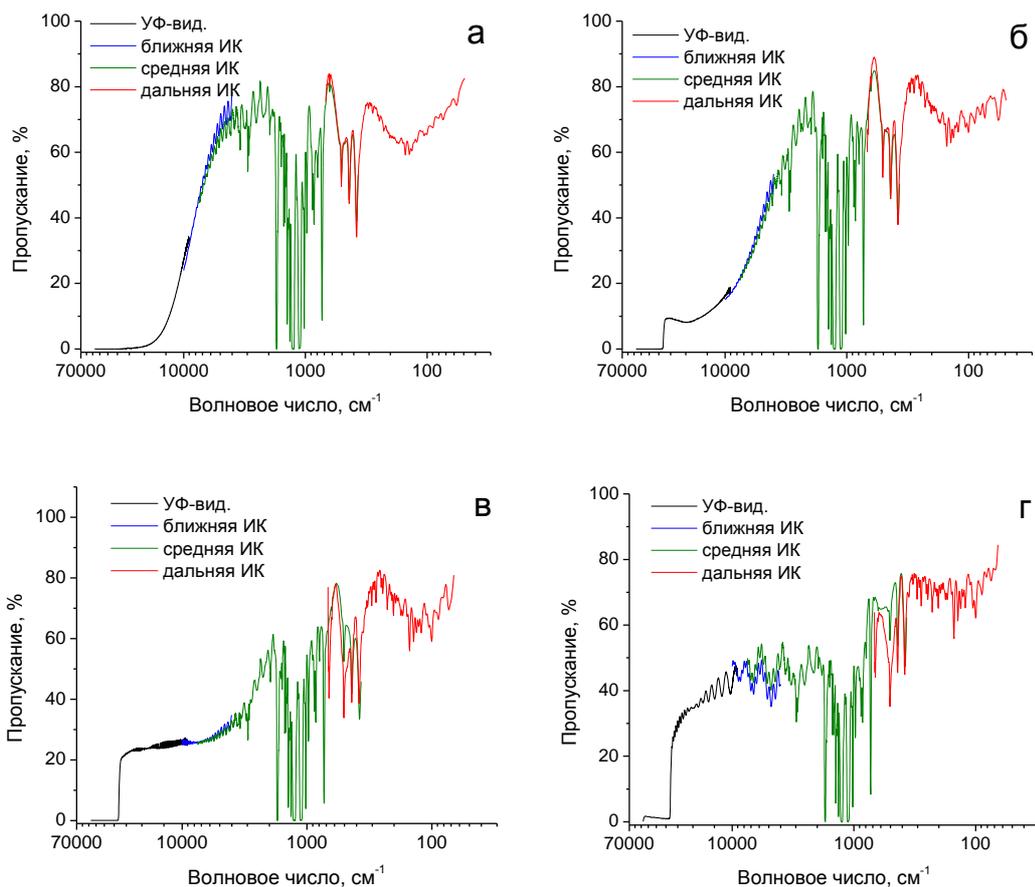


Рис. 3. Спектры пропускания трековых мембран из ПЭТФ с размером треков 0,1 (а), 0,4 (б), 1,0 (в) и 4,0 мкм (г). Спектры записаны в УФ, видимой и ИК (ближней, средней и дальней) областях

При заполнении пор мембран на основе ПП и ПЭТФ различными иммерсионными жидкостями было установлено, что при этом по-разному изменяется светопропускание в пленке. Влияние различных иммерсионных жидкостей на УФ спектр ТМ из ПП и ПЭТФ демонстрирует рис.4. Как видно из рисунка, из всех жидкостей, используемых в работе, самые хорошие результаты показало вазелиновое масло, так как практически полностью устранило эффект рассеяния в УФ спектре ТМ на основе ПП (рис. 4 б). В случае с пористой пленкой ПЭТФ (рис. 4 а) разница в показателях преломления остается все же большой и рассеяние в спектре хорошо наблюдается.

Экспериментальные данные указывают на то, что особый вид спектра обусловлен наличием пор в материале и рассеянием на них УФ и видимого излучения. Можно полагать, что для снижения эффекта рассеяния следует использовать иммерсионную жидкость с показателем преломления, близким к значению образца (условие 4), а также необходимо хорошее сродство между жидкостью и полимером.

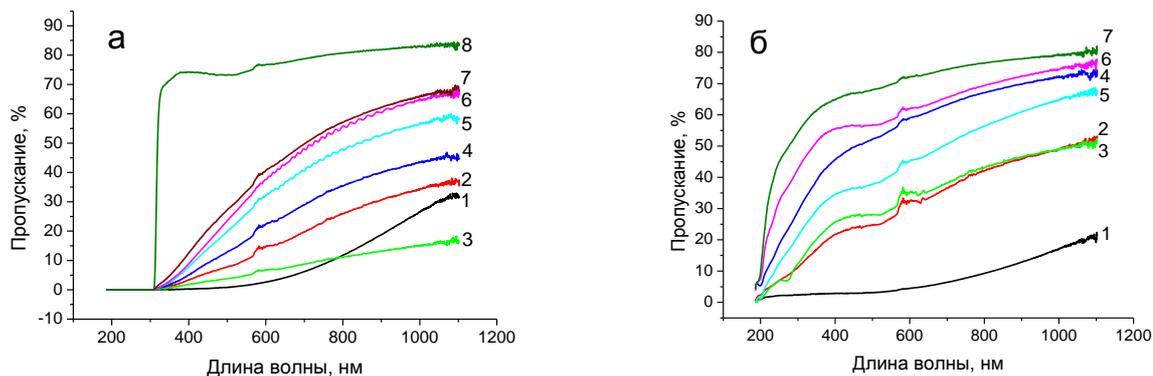


Рис. 4. Спектры пропускания пленочных трековых мембран ПЭТФ (а) и ПП (б), наполненные иммерсионными жидкостями, в УФ и видимой областях: а – исходная пленочная мембрана ПЭТФ (1), мембрана наполнена изопропиловым спиртом (2), гептаном (3), бутанолом-1 (4), ПЭГ 400 (5), глицерином (6), вазелиновым маслом (7), непористая пленка ПЭТФ (8); б – исходная пленочная мембрана ПП (1), мембрана наполнена бутанолом-1 (2), изоамиловым спиртом (3), ПЭГ 400 (4), глицерином (5), вазелиновым маслом (6), непористая пленка ПП (7)

Такие же эффекты рассеяния наблюдаются и для полимерных композитов, если выполняется условие (4). На рис.5 представлены компози-

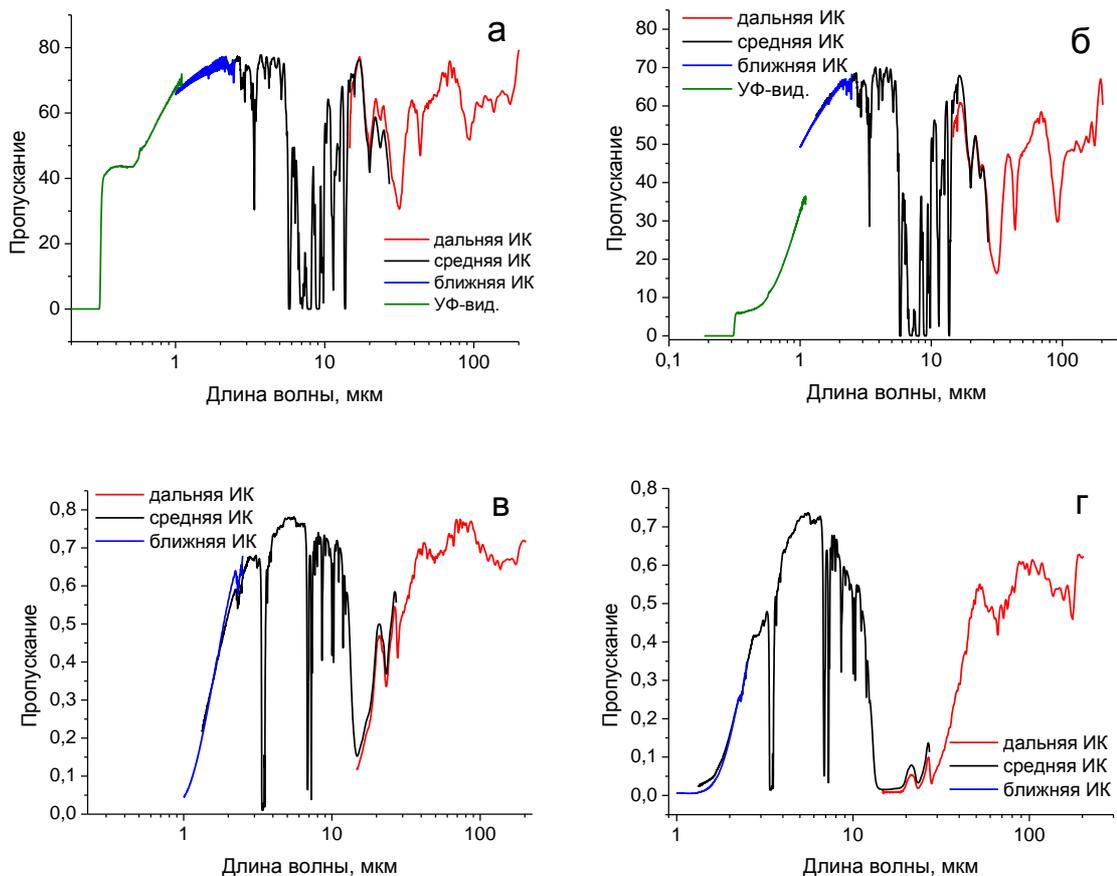


Рис. 5. Спектры пропускания полимерных композитов на основе ПЭТФ, наполненных CaCO_3 10 (а), 30% (б) и на основе ПП, наполненных TiO_2 10 (в) и 30% (г). Спектры записаны в УФ, видимой, ближней, средней и дальней ИК областях.

ты ПП/ CaCO_3 и ПП/ TiO_2 с различной степенью наполнения. С ростом концентрации наполнителя в полимерной матрице S-образный перегиб, характеризующий рассеяние, смещается из УФ и видимой области в ближнюю ИК область (рис. 5 а, б) вследствие образования агрегатов частиц наполнителя.

В полимерном композите ПП/ TiO_2 эффект рассеяния проявляется как в ближней ИК, так и в дальней ИК области (рис. 5 в, г). С ростом концентрации наполнителя в этом случае рассеяние также смещается в сторону больших длин волн. Это объясняется тем, что сферические частицы диоксида титана внутри полимерной матрицы собираются в агрегаты размером больше 25мкм.

Эффект рассеяния также обнаружен и в водных суспензиях порошков. Величина рассеяния зависела от показателя преломления, формы и размера частиц порошков. На рис. 6 представлены УФ спектры пропускания водных суспензий карбоната кальция и монтмориллонита. Порошки были выбраны как наиболее распространенные наполнители для полимерных композитов, различающиеся формой частиц (произвольная форма – для карбоната кальция и чешуйчатая - для монтмориллонита) и показателем преломления 1,64 – для карбоната кальция и 1,55 – для монтмориллонита, соответственно). С ростом концентрации порошка в суспензии поглощение и рассеяние в спектрах возрастало за счет увеличения размеров частиц вследствие их агрегации.

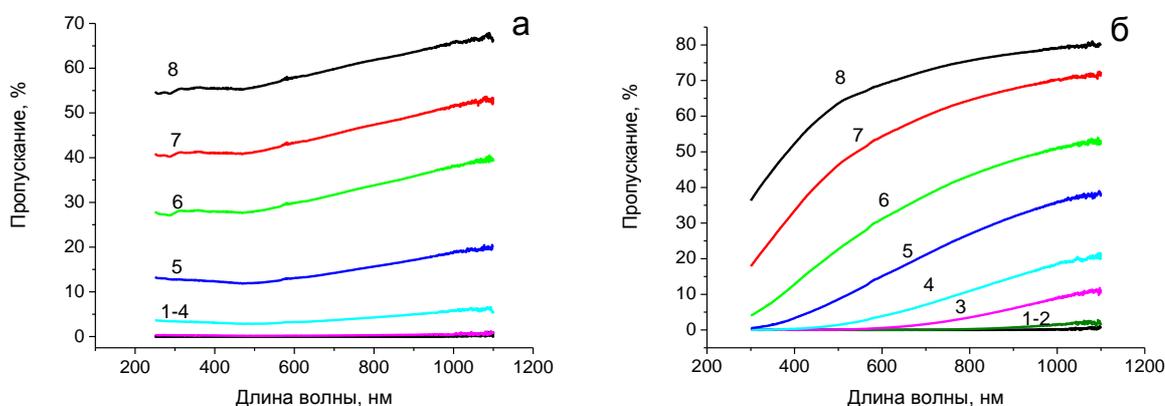


Рис. 6. Спектры пропускания в УФ и видимой областях водных суспензий карбоната кальция (а), монтмориллонита (б) с различной концентрацией: 2(1), 1(2), 0,5(3), 0,25(4), 0,125(5), 0,06(6), 0,03(7) и 0,015%(8)

Из приведенных спектров видно, что во всех случаях с увеличением концентрации наблюдается снижение светопропускания. Также для всех спектров характерен перегиб, благодаря которому появляется возможность рассчитать размеры частиц по спектроскопической методике.

В *четвертой главе* рассмотрена возможность применения разработанного спектроскопического метода для исследования таких важных структурных характеристик полимерных дисперсных систем, как средний размер пор или частиц наполнителя, их распределение по размерам,

анизометрия и ориентация пор или частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы.

Определение размеров рассеивающих частиц в водных суспензиях. Представляет интерес оценка размеров рассеивающих частиц не только в полимерной матрице, но и в других средах (например, водная суспензия). Распределения частиц монтмориллонита по размерам в водной суспензии, полученные из спектров пропускания в УФ и видимой областях (рис. 6б), представлены на рис. 7а. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации порошка в водной суспензии, происходит увеличение размеров частиц, что

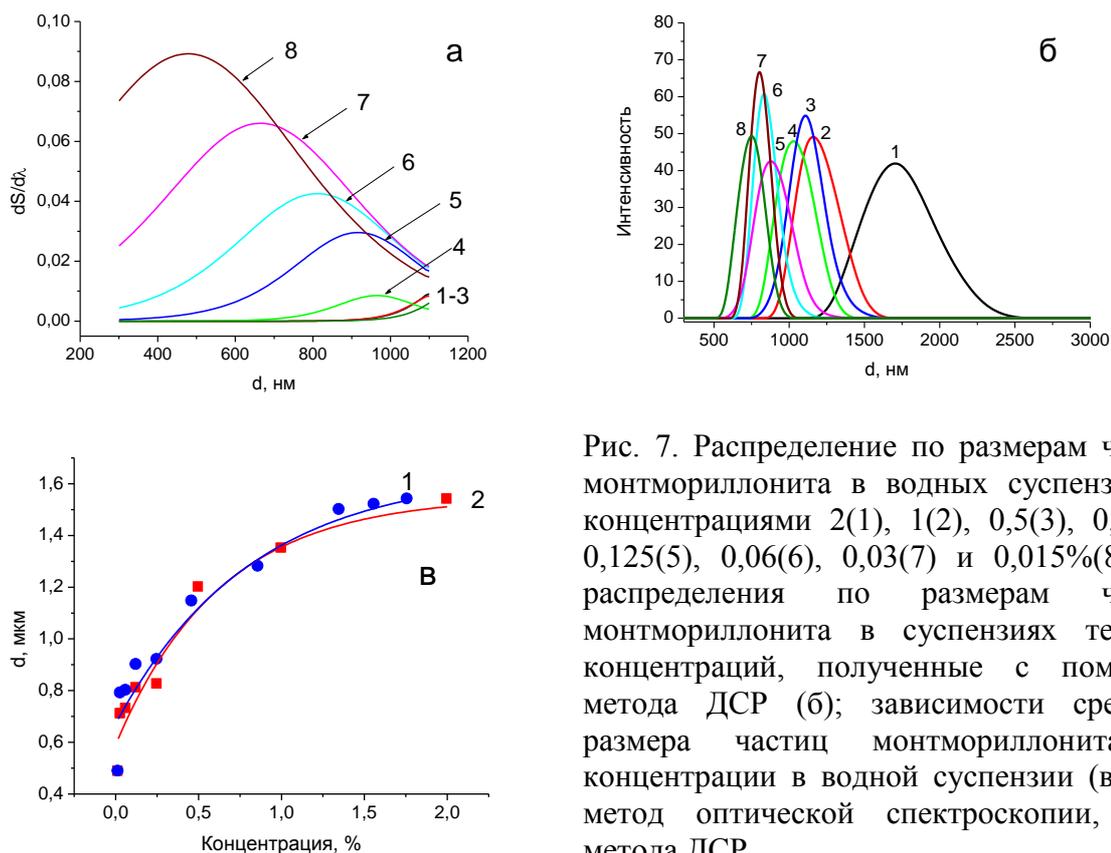


Рис. 7. Распределение по размерам частиц монтмориллонита в водных суспензиях с концентрациями 2(1), 1(2), 0,5(3), 0,25(4), 0,125(5), 0,06(6), 0,03(7) и 0,015%(8) (а); распределения по размерам частиц монтмориллонита в суспензиях тех же концентраций, полученные с помощью метода ДСР (б); зависимости среднего размера частиц монтмориллонита от концентрации в водной суспензии (в): 1 – метод оптической спектроскопии, 2 – метода ДСР

свидетельствует о происходящем в суспензии процессе агрегации частиц. На рис. 7б представлены кривые распределения для рассматриваемых суспензий, полученные независимым методом ДСР. Сравнения результатов, полученных методами оптической спектроскопии и ДСР, иллюстрирует рис. 7в. Видно, что оба метода дают практически совпадающие результаты во всем исследуемом диапазоне концентраций, что позволяет говорить о том, что метод оптической спектроскопии является эффективным и достоверным.

Определение среднего диаметра пор и распределения их по размерам в пористых полимерных материалах. Средний диаметр пор и распределение их по размерам – важнейшие параметры, характеризующие пористый материал. Для установления возможности применения спектроскопического метода к данной задаче были записаны спектры пропускания (рис. 8а) различных пористых полимерных пленок ПЭ. Как видим из рисунка, в

средней ИК области не наблюдается S-образного перегиба в спектрах, и, соответственно, распределения, полученные из этих спектров, не имеют максимума (рис. 8б). Очевидно, что размер пор для данных образцов меньше 2,5 мкм и характерный перегиб должен наблюдаться при меньших длинах волн. Данный перегиб мы можем видеть для образца ПЭ-3 (табл.1) в спектрах пропускания в ближней ИК области (рис. 8в) и для ПЭ-1 и ПЭ-2 в

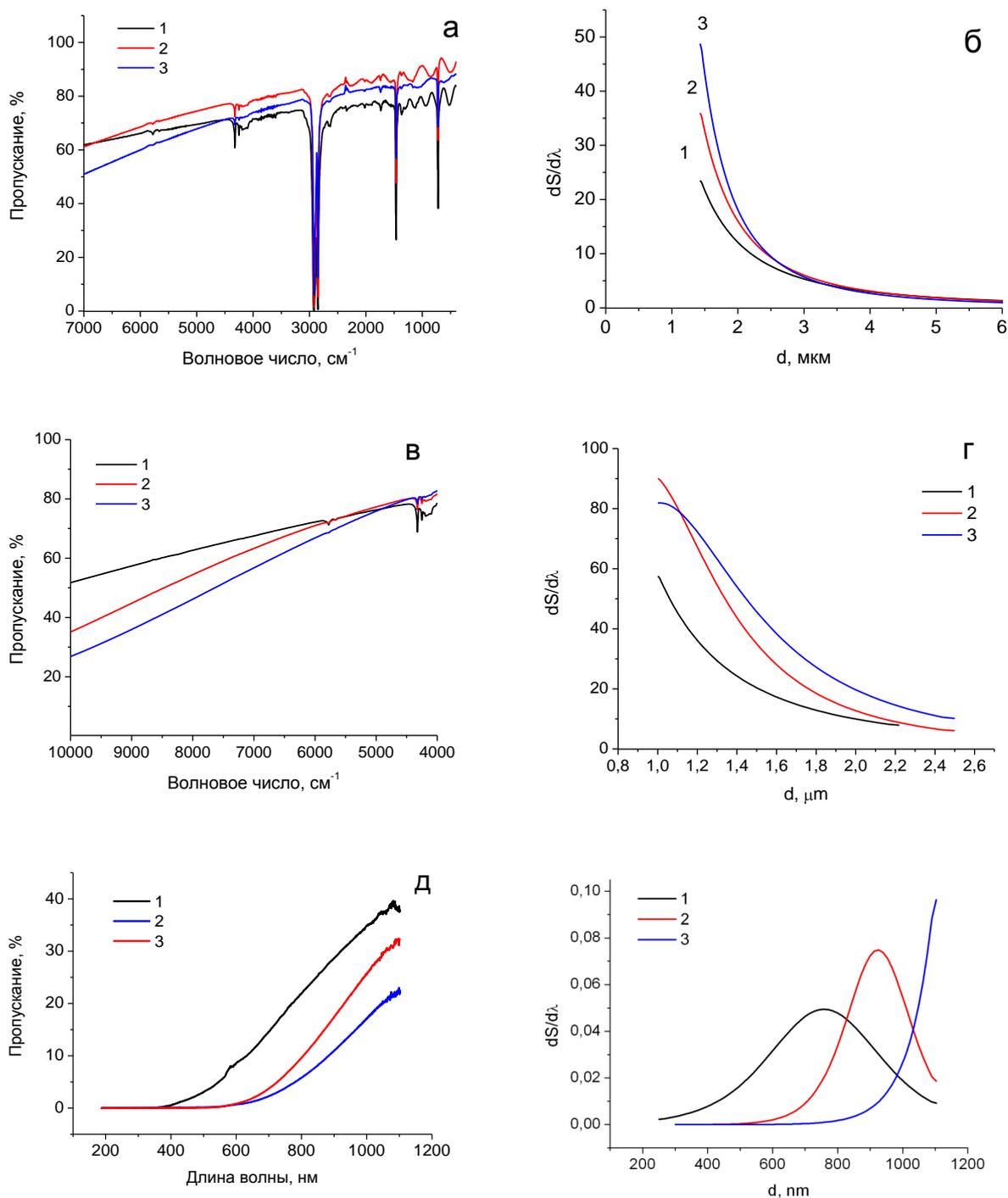


Рис. 8. Спектры пропускания в УФ-видимой (а), ближней ИК (в) и средней ИК (д) области пористых пленок ПЭ и распределения пор по размерам (б,г,е), полученные из соответствующих спектроскопических данных: ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2), ПЭ-3 (3)

УФ и видимой областях (рис. 8д). Используя спектроскопическую методику, получаем распределения по размерам (рис. 8г, е) из данных ближней ИК и УФ-видимой спектроскопии.

Полученные данные о среднем диаметре пор хорошо согласуются с данными электронной микроскопии и фильтрационной порометрии (табл. 1.)

Определение среднего размера частиц наполнителя внутри полимерной матрицы. На рис. 9 представлены спектры пропускания полимерных композитов на основе ПВХ, наполненных частицами 5СВ(1), 4-п-нонилоксибензойной кислоты (2) и УНТ (3). Как видим, перегиб в спектре, характеризующий средний размер частиц, в ближней и средней ИК области спектра не наблюдается (рис. 9а).

Табл. 1. Сравнение результатов различных методов определения размеров пор в пористых пленках ПЭ

	ПЭ-1	ПЭ-2	ПЭ-3
Размер пор, рассчитанный с помощью спектроскопического подхода, нм	700	900	1100
Размер пор, измеренный методом фильтрационной порометрии, нм	500	800	1500

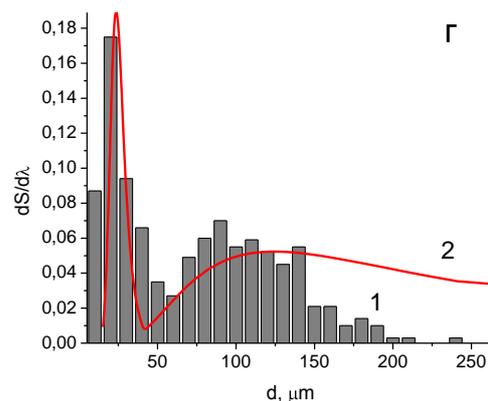
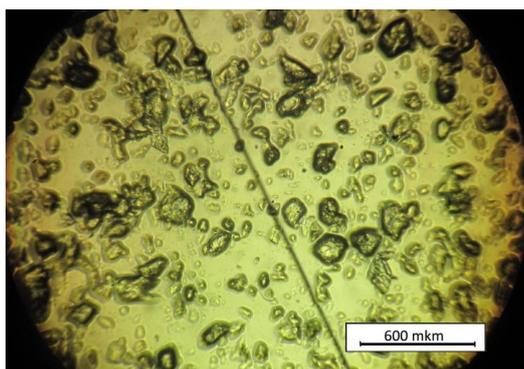
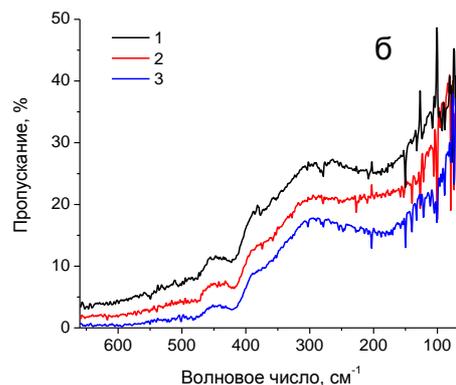
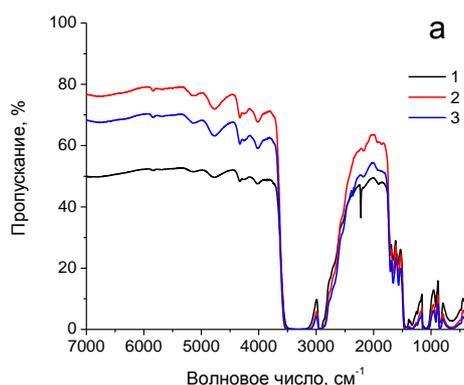


Рис. 9. ИК спектры пропускания в средней (а) и дальней ИК области (б) полимерных композитов на основе ПВХ, наполненного 5-СВ (1), 4-п-нонилоксибензойной кислотой (2) и УНТ (3); микрофотография композита (2) (в) и гистограмма распределения рассеивающих частиц, полученная после обработки фотографии в программе ImagePro (г)

Поэтому отдельно были записаны спектры образцов в дальней ИК области (рис. 9б). Для данного модельного эксперимента образцы были

специально приготовлены таким образом, чтобы частицы наполнителя имели как можно более крупный размер или крупные агрегаты из частиц. На микрофотографии видно, что частицы имеют широкое распределение по размерам. Рассчитав с помощью спектроскопической методики из данных дальней ИК спектроскопии распределения по размерам частиц 4-*n*-нонилоксибензойной кислоты, получили бимодальное широкое распределение, что подтверждает данные оптической микроскопии.

Анизометрия рассеивающих частиц. Важной характеристикой рассеивающих частиц является анизометрия их геометрической формы. До сих пор мы рассматривали поры и частицы наполнителя в сферическом приближении, однако на практике эти частицы часто имеют вытянутую или дискообразную форму. Фактор анизометрии частиц наполнителя может существенно влиять на свойства композита. В работе рассмотрены полимерный композит, наполненный анизометричными углеродными нановолокнами (рис. 10а) и пористая пленка ПС со сфероидной формой пор (рис. 10б). При записи ИК спектров образцов наполненных частицами формы отличной от сферической с поворотом пленки на 360° в одной плоскости по отношению к падающему излучению наблюдается изменение величины рассеяния и смещение точки перегиба (рис. 10в). Для образцов со сферическими

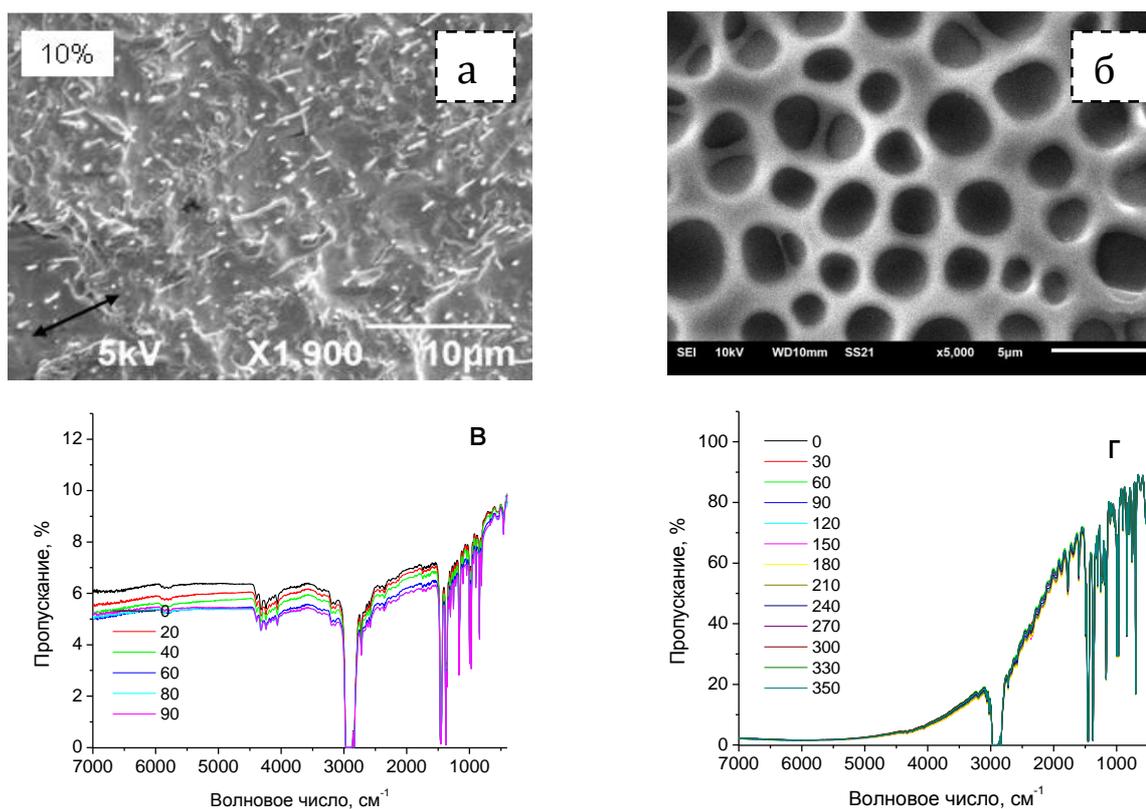


Рис. 10. Микрофотография образца полимерного композита на основе ПП, наполненного частицами УНВ (а) и пористой пленки ПС (б), ИК спектры пропускания данного композита (в) и пористой пленки (г), записанные при поворотах на 360° в одной плоскости к падающему излучению

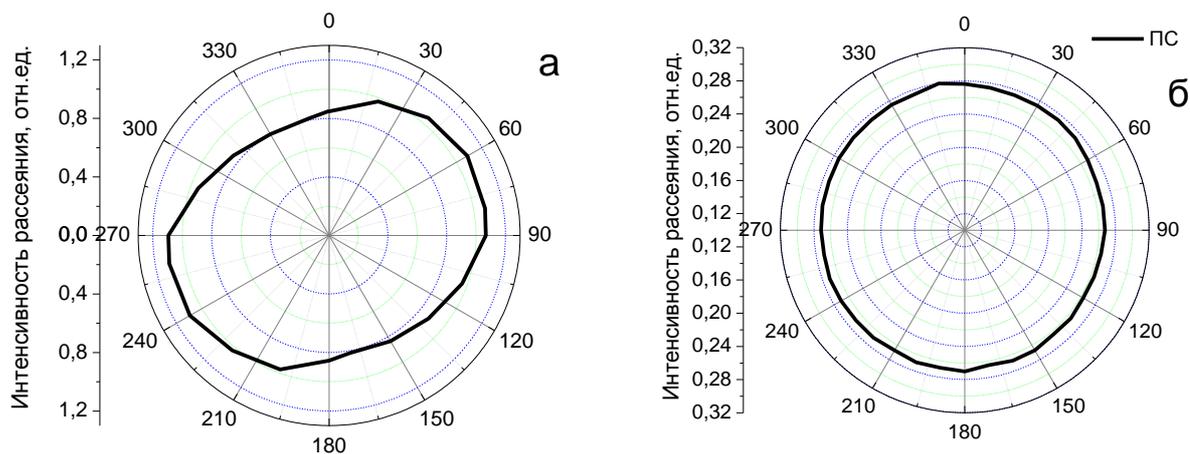


Рис. 11. Зависимость величины максимального рассеяния от угла поворота пленки полимерного композита на основе ПП, наполненного анизометричными частицами УНВ (а), и пористой пленки ПС со сферическими порами (б)

рассеивающими частицами изменения величины рассеяния в спектрах в зависимости от поворота образца практически не наблюдается (рис. 10г).

На рис. 11 представлены круговые зависимости интенсивности рассеяния от угла поворота пленки в плоскости перпендикулярной падающему излучению для образца полимерного композита, наполненного анизометричными частицами (рис. 11а) и пористого образца с порами близкими к сферической форме (рис. 11б). Круговая зависимость для полимерного композита представляет эллипс (рис. 11а). На основании этого можно предположить, что частицы наполнителя в данном композите имеют вытянутую форму. Микрофотография (рис. 10а) подтверждает, что частицы имеют вытянутую форму и ориентированы вдоль оси экструзии.

Таким образом, записывая спектры при вращении образца можно оценить характер анизотрии рассеивающих центров (пор или частиц наполнителя) внутри полимерной матрицы.

Определение средней степени ориентации рассеивающих анизометричных частиц. Ориентация частиц наполнителя в полимерных композитах важная характеристика, оказывающая влияние на упруго-прочностные и другие свойства полимерного композита. Для определения ориентации анизометричных частиц наполнителя внутри полимерной матрицы также предложен спектроскопический метод. Для этого спектры исследуемых образцов записывали под различными углами к падающему излучению так, как это показано на схеме (рис. 12).

Согласно геометрическим представлениям, изменение среднего диаметра частиц вследствие поворота плоскости пленки на различные углы по отношению к падающему излучению говорит об анизотрии и определенной ориентации частиц в полимерном образце. Так, видим, что размеры частиц, полученные из спектров (рис. 13а) при различных углах ориентации пленки, отличаются (рис. 13б).

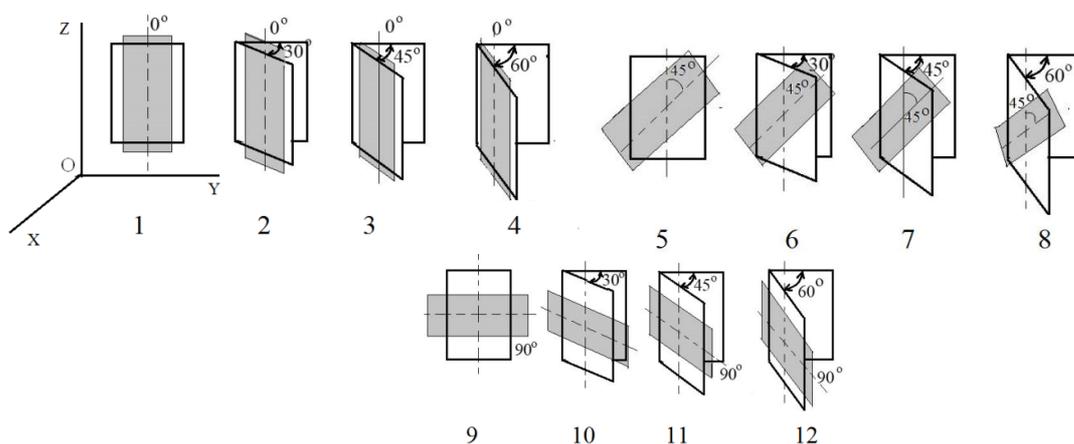


Рис. 12. Схема расположения композитной пленки при записи ИК спектров. Направление экструзии образца совпадает с длинной стороной пленки, а направление ИК излучения перпендикулярно плоскости рисунка

Наибольшие изменения ИК спектра пропускания по отношению к исходному положению пленки (1) (рис. 12) происходят в случае ориентации образца, отвечающей положению (12) (рис. 13). Видно, что с изменением угла поворота спектры смещаются в длинноволновую область, то есть в сторону больших размеров частиц.

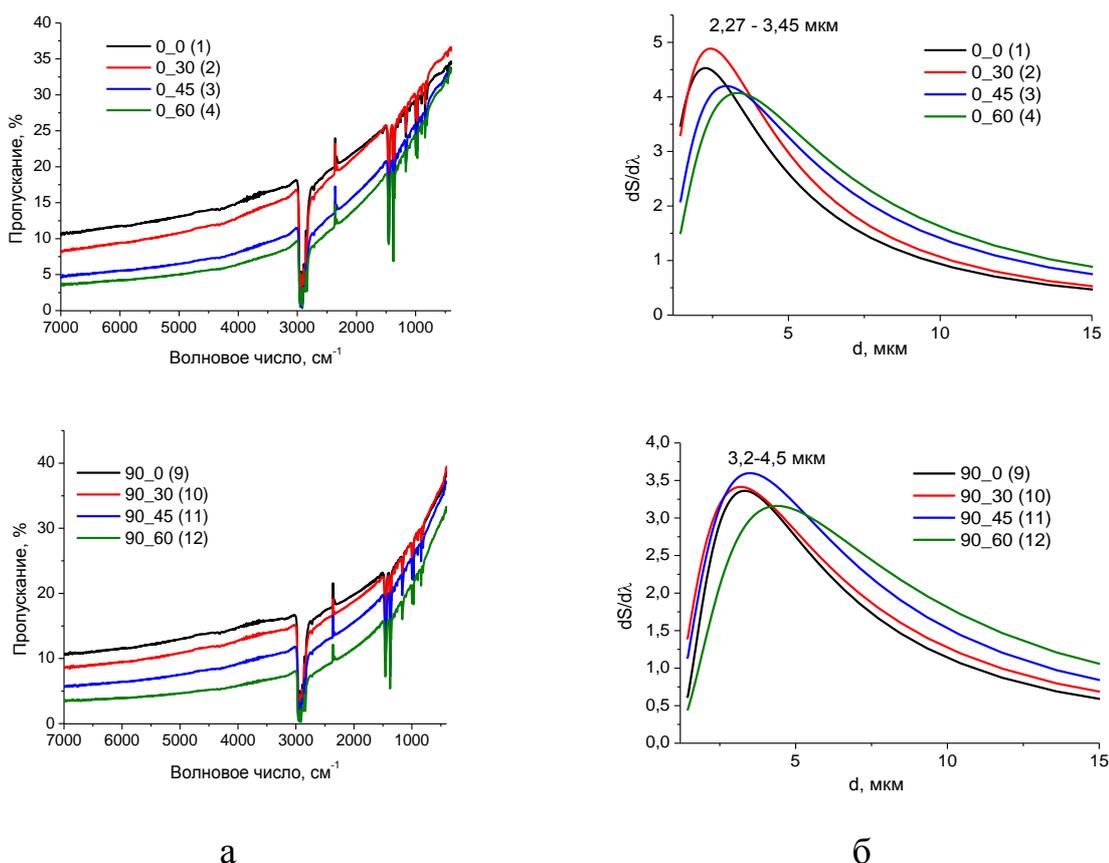


Рис. 13. ИК спектры пропускания композита ПП/УНВ (а), записанные в соответствии со схемой (рис.12), и распределения по размерам частиц УНВ (б)

На рис. 14 приведены микрофотографии сколов пленок композитов, которые показывают, что частицы УНВ равномерно распределены в полимерной матрице, их размер соответствует заявленным производителем параметрам

(средняя длина ~5 мкм, диаметр ~150 нм) и заметно некоторое преобладание ориентации УНВ в направлении экструзии, то есть перпендикулярно поверхности скола.

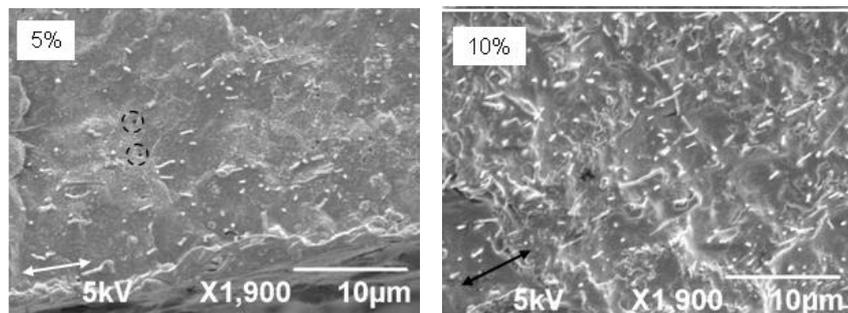


Рис.14. Микрофотографии сколов пленок ПП с различным содержанием УНВ. Концентрация наполнителя указана на фото. Направление длинного края пленки отмечено стрелками в левых нижних углах фотографий. Пунктирными окружностями выделены отверстия, оставшиеся в результате выдергивания УНВ при раскалывании материала

В табл. 2 приведены данные о среднем размере частиц, рассчитанном по спектроскопической методике при различных поворотах пленки относительно осей X, Y и Z.

Таблица 2. Размер рассеивающих частиц, рассчитанный из спектроскопических данных в зависимости от угла поворота пленки относительно осей X, Y и Z в соответствии с рис. 12.

		0	30	45	60
5% УНВ	0	2,20	2,45	2,96	3,45
	45	2,50	2,58	2,95	3,72
	90	3,30	3,20	3,52	4,50

Величина проекции частицы на плоскость перпендикулярную падающему излучению при повороте пленки на 30° изменяется в соответствии с рис. 15. Исходя из этого, можно предложить формулу для расчета ориентации частиц наполнителя внутри полимерной матрицы:

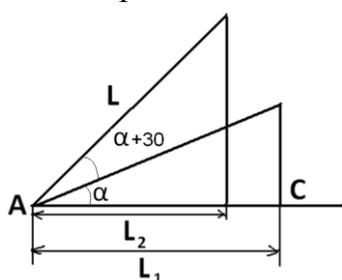


Рис. 15. Изменение размера проекции частицы наполнителя на плоскость перпендикулярную падающему излучению при повороте пленки на 30° : α – угол ориентации частицы внутри полимерной матрицы, L_1 и L_2 – проекции частицы на плоскость перпендикулярную падающему излучению

Если предположить, что толщина цилиндрического агрегата много меньше его длины и сам агрегат сильно вытянут, то его можно считать отрезком. Зная проекции данного отрезка на плоскость при углах α , $\alpha+30^{\circ}$ и $\alpha+60^{\circ}$ к плоскости, представляется возможным найти α простым численным перебором его возможных значений:

$$L_1/\cos \alpha = D_1, L_2/\cos(\alpha + 30^{\circ}) = D_2, L_3/\cos(\alpha + 60^{\circ}) = D_3. \quad (5)$$

При этом в идеальном случае должно выполняться условие $D_1=D_2=D_3=L$ (размер частицы).

Изменяя значение α от 0 до 180 градусов, подбирали такое его значение, чтобы отклонение D_1 , D_2 и D_3 от их среднего $L=(D_1+D_2+D_3)/3$ было минимальным.

Для композитной пленки с 5% наполнением УНВ значения рассчитанного угла ориентации к оси экструзии в зависимости от кратности вытягивания пленки представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что с ростом кратности вытягивания пленки угол ориентации частиц УНВ изменяется незначительно, а изменение удельного сопротивления может происходить главным образом за счет расщепления углеродных нановолокон внутри полимерной матрицы.

Таблица 3. Значения углов ориентации анизометричных частиц УНВ для композитных пленок ПП с различными кратностями вытягивания

	Кратность вытягивания			
	$\lambda=1$	$\lambda=2$	$\lambda=4$	$\lambda=8$
Угол ориентации частицы к оси экструзии	48°	43°	40°	36°
Удельное сопротивление ρV , Ом·м	10^1-10^2	-	-	$10^{10}-10^9$

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый спектроскопический метод (подход) характеристики дисперсных частиц внутри полимерной матрицы и жидкой среды в широком оптическом диапазоне длин волн.

2. Новый спектроскопический метод позволяет определять средний размер рассеивающих частиц и их распределения по размерам, анизометрию частиц, а также их ориентацию внутри полимерной матрицы.

3. Новый метод основан на анализе рассеяния света на дисперсных частицах при его прохождении через образец и позволяет характеризовать дисперсные частицы (поры или частицы наполнителя в полимерной матрице) в широком диапазоне их длин (от 0,3 до 100 мкм), что соответствует УФ, видимому, ближнему, среднему и дальнему ИК диапазонам.

4. Апробация метода на широком круге дисперсных систем (пористые пленки ПЭ, полимерные композиты на основе ПЭ, ПП, ПЭТФ и ПВХ, наполненных карбонатом кальция, диоксидом титана и монтмориллонитом; водные суспензии с указанными наполнителями) показала хорошее соответствие полученных данных с результатами других независимых методов (электронная и оптическая микроскопия, динамическое светорассеяние).

5. Для полимерного композита с углеродными нановолокнами в качестве наполнителя на основе ИК данных рассчитана их степень ориентации при

различных кратностях вытягивания композита и установлена связь между строением материала и его электропроводящими свойствами.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. **Sitnikova, V. E.** Evaluation of Filler Particle Size within Polymer Matrix by Optical Spectroscopy / V. E. Sitnikova, S. D. Khizhnyak, and P. M. Pakhomov. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 87. – № 6. – P. 810–817.
2. **Ситникова, В.Е.** Характеристика ориентации углеродных нановолокон в полипропиленовой плёнке методом оптической спектроскопии. Новый подход / В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, О.А. Москалюк, Е.С. Цобкалло, В.Е.Юдин, П.М. Пахомов. // Химические волокна. – 2015. – №3. – С. 87–92.
3. **Ситникова, В.Е.** Термооптические исследования жидкокристаллического полимера / В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2013. – №14. – С.185–192.
4. **Ситникова, В.Е.** Исследование пористых пленок полиэтилена методом оптической спектроскопии / В.Е. Ситникова, И.С. Курындин, Г.К. Ельяшевич, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2013. – №30. – С.106–114.
5. **Ситникова, В.Е.** Применение спектроскопического подхода для оценки размеров частиц в водных суспензиях / В.Е. Ситникова, Т.Ю. Селина, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – №46. – 2013. – С.74–83.
6. **Ситникова, В.Е.** Влияние иммерсионной жидкости на УФ-спектры пористых полимерных материалов / В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, И.С. Курындин, Г.К. Ельяшевич, П.М. Пахомов // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – №1. – 2015. – С.104–111.

Другие статьи и материалы конференций

1. **Sitnikova, V.E.** Application of Optical Spectroscopy for Studying the Morphology of Polymer Composites / **V.E. Sitnikova**, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // European Researcher. – 2013. – Vol. 63. – № 11-2. – P. 2666–2674.
2. **Ситникова, В.Е.** Применение метода дальней ИК спектроскопии для анализа морфологии полимерных композитов / **В.Е. Ситникова**, С.Д. Хижняк, Е. Ruehl, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь. – 2015. – Вып. 21. – С.15–19.
3. **Sitnikova, V.E.** Application of Near-, Far-IR and UV spectroscopy for studying the morphology of polymer composites and porous materials / **V.E. Sitnikova**, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // MENDELEEV 2015: book of abstracts IX International conference of young scientists on chemistry / SPbSU. – Saint-Petersburg, 7–10 April. S.-Petersburg: SPbSU, 2015. – P.197.
4. **Ситникова, В.Е.** Исследование мутных сред методами оптической спектроскопии / **В.Е. Ситникова** // XXII Каргинские чтения: тезисы докладов Всеросс. конф. с международным участием / ТвГУ. – Тверь, 26-28 марта. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2015. – С. 111.
5. **Ситникова, В.Е.** Применение ближней, дальней ИК- и УФ-спектроскопии к исследованию морфологии полимерных композитов и пористых материалов / **В.Е. Ситникова**, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: сб. тез. докл. XXV Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 95-летию основания Урал. ун-та / УрГУ.– Екатеринбург, 22–24 апр. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 2015 г. – С.4.
6. **Ситникова, В.Е.** Характеризация морфологии пористых и наполненных полимерных материалов методом оптической спектроскопии / **В.Е. Ситникова**, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк // Полимеры–2014: сб. тезисов докладов Шестой Всероссийской Каргинской конференции / МГУ. – Москва, 27 июня-31 января. Москва: Изд-во МГУ, 2014. – С.247.
7. **Ситникова, В.Е.** Определение формы и ориентации частиц наполнителя внутри

полимерной матрицы методами оптической спектроскопии / В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Менделеев-2014: сб. тезисов докладов 8-й Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии / СПбГУ. – Санкт-Петербург, 1-4 апреля. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2014. – С.199–200.

8. **Sitnikova, V.E.** Characterization of morphology of PP films filled with carbon nanofibers by means of optical spectroscopy / **V.E. Sitnikova**, S.D. Khizhnyak, O.A Moskaluk, E.S. Tsobkhallo, V.E. Yudin, P.M. Pakhomov // Molecular order and mobility in polymer systems: book of abstracts of 8th Intern. Symposium / IMC RCA. – St. Petersburg. 2-6 June. St. Petersburg: SOLO, 2014. – P. 277.

9. Пахомов, П.М. Характеристика пористых и наполненных полимерных материалов методом оптической спектроскопии / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, **В.Е. Ситникова** // Достижения и проблемы: сб. материалов IV научной конференции армянского химического общества (с международным участием) / Государственный университет им. О. Туманяна. – Ереван-Ванадзор. 7-11 октября. Ереван: Изд-во ГУ им. Турманяна, 2014. – С.96–99.

10. **Ситникова, В.Е.** Изучение полимерных композитов, смесей и суспензий методами оптической спектроскопии. Новый подход / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, **В.Е. Ситникова** // Техническая химия. От теории к практике: материалы IV международной конференции / ИТХ УрО РАН. – г. Пермь, 20-24 октября 2014. Пермь: Изд-во ИТХ УрОРАН, 2014. – С. 5.

11. **Sitnikova, V.E.** Spectroscopic Identification of the Sizes of Scattering Nanoparticles in Polymer Composites // Book abstr. of German-Russian Conference on Fundamentals and Applications of Nanoscience. May 19 - 21, 2012 (Germany, Berlin). – P. 150.

12. **Sitnikova, V.E.** Application of IR, UV-VIS and Raman spectroscopy to study morphology of polymeric blends, composites and porous materials / **V.E. Sitnikova**, S.D. Khizhnyak, P.M. Pakhomov // Book abstr. of 19th European Symposium on Polymer Spectroscopy “ESOPS 19”. Czech Republic. Prague (7-11 July 2013). – P.45

13. **Ситникова, В.Е.** Новый спектроскопический подход для изучения строения пористых и наполненных полимерных материалов / В.Е. Ситникова, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк // Наука о полимерах: вклад в инновационное развитие экономики: материалы международной научно-практической конференции / Ташкент, 8-10 ноября 2011. Ташкент: Издательство, 2011. – С.40–42.

14. **Sitnikova V.E.** Effect of shape and orientation of filler in polymer materials on scattering studied by IR spectroscopy // Science and Progress 2013: book of abstr. of 4 G-RISC International student conference / SPbSU. – St. Petersburg (Peterhof), 1-4 October 2013. St. Petersburg: SOLO, 2013. – P. 79.

15. **Ситникова, В.Е.** Использование методов оптической спектроскопии для изучения пористых и композиционных полимерных материалов / В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов, М.Н. Маланин // Адсорбция-2013: материалы Всероссийской научной конференции по фундаментальным вопросам адсорбции с участием иностранных ученых / ТГТУ. – Тверь, 9-13 сентября 2013. Тверь: Изд-во ТГТУ, 2013. – С.176–178.

16. **Ситникова, В.Е.** Спектроскопический подход для характеристики агрегации порошков наполнителей в полимерных композитах / **В.Е. Ситникова**, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов // Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: материалы 2-й Всероссийской научной конференции МИССФМ-2013 / Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. – Новосибирск, 21-25 октября 2013. Новосибирск: Изд-во ИК СО РАН, 2013. – С. 343–344.

17. **Ситникова, В.Е.** Оценка размеров рассеивающих частиц наполнителя внутри полимерной матрицы методом спектроскопии КР / **В.Е. Ситникова**, С.Д. Хижняк, E. Ruehl, П.М. Пахомов // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь, 2013. – Т.19. – С.17–23.

18. **Ситникова, В.Е.** Применение методов УФ спектроскопии и динамического светорассеяния для оценки агрегации частиц порошков в водной суспензии / **В.Е. Ситникова, Т.Ю. Селина, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов** // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь, 2013. – Т.19. – С.30–38.
19. **Ситникова, В.Е.** Оценка размера рассеивающих частиц наполнителя внутри полимерной матрицы методом КР спектроскопии / **В.Е. Ситникова, П.М. Пахомов** // Менделеев-2013: материалы 7-й Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам / СПбГУ. – Санкт-Петербург, 2-5 апреля 2013. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 2013. – С.230–231.
20. **Ситникова, В.Е.** Анализ морфологии полимерных композитов ИК спектроскопическим и микроскопическим методами / **В.Е. Ситникова, С.Д. Хижняк, М. Auf der Landwehr, К.-J. Eichhorn, П.М. Пахомов** // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь, 2012. – Т.18. – С.37–43.
21. **Ситникова, В.Е.** Изучение рассеивающих частиц наполнителя внутри полимерной матрицы методами оптической спектроскопии / **В.Е. Ситникова, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк** // Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты: материалы IV Всероссийской конференции с международным участием / МГУ. – МО, Истра, 21-26 октября 2012. Истра: Изд-во МГУ, 2012. – С.126.
22. **Ситникова, В.Е.** Применение оптической спектроскопии для анализа размеров частиц наполнителя в полимерных композитах / **В.Е. Ситникова, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк** // Современные проблемы науки о полимерах: материалы 8 Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием / ИВС РАН. – Санкт-Петербург, 12-15 ноября 2012. С.-Петербург: Изд-во ИВС РАН, 2012. – С. 75.
23. **Sitnikova, V.E.** Spectroscopic identification of the sizes of scattering nanoparticles in polymer composites / **V.E. Sitnikova** // Science and Progress 2012: book of abstr. of 3 G-RISC International student conference / SPbSU. – S.-Petersburg, November 12-16. S.-Petersburg: SOLO, 2012. – P. 129.
24. **Ситникова, В.Е.** Анализ морфологии полимерных композитов ИК спектроскопическим и микроскопическим методами. // Менделеев-2012: материалы VI всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием / СПбГУ – Санкт-Петербург, 3-6 апреля 2012. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2012. – С.540–541.
25. **Sitnikova, V.E.** Thermo optical study of liquid-crystal polymer / **V.E. Sitnikova** // Science and Progress 2011: book of abstr. Of 2 G-RISC International student conference / SPbSU – St.Petersburg, 14-18 November 2011, St. Petersburg: SOLO, 2011. – P. 174.
26. **Ситникова, В.Е.** Характеристика рассеивающих частиц в полимерной матрице методами оптической спектроскопии / **В.Е. Ситникова, К.О. Воробьева, И.Н. Межеумов, С.Н. Жаров, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов** // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Тверь. – 2010. – Т.16. – С.120–128.
27. **Ситникова В.Е., Воробьева К.О., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.** Характеристика рассеивающих частиц в полимерной матрице методами оптической спектроскопии / **В.Е. Ситникова, К.О. Воробьева, С.Д. Хижняк, П.М. Пахомов** // Сб. тезисов докладов 24 Съезда по спектроскопии в 2 т. Т. 2./ Москва-Троицк, 28 февраля – 5 марта 2010. – С.204–205.
28. **Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ситникова В.Е.** Физические методы исследования: учеб. пособие – Тверь: Твер. гос. ун-т., 2013. – 296 с.

Заявки на патент:

1. Заявка №2015126676 от 06.07.2015. ИК спектроскопический способ определения ориентации анизометричных частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы. / Пахомов П. М., Хижняк С. Д., Межеумов И. Н., **Ситникова В. Е.** (Россия)
2. Заявка №2015126677 от 06.07.2015. ИК спектроскопический способ определения анизометрии частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы. / Пахомов П. М., Хижняк С. Д., Межеумов И. Н., **Ситникова В. Е.** (Россия)