Влияние термической обработки на строение фторполимерных продуктов, полученных из растворов теломеров тетрафторэтилена

В. М. Бузник, Л. Н. Игнатьева, И. П. Ким, Д. П. Кирюхин, В. Г. Курявый, Е. Г. Меркулов, Н. Н. Савченко, А. Б. Слободюк

С использованием методов инфракрасной (ИК) и ядерно-магнитнорезонанской (ЯМР) спектроскопии, термического анализа и микроскопии изучено строение и термическое поведение фторполимерного продукта, полученного при высыхании теломерного раствора тетрафторэтилена (ТФЭ) в ацетоне. Установлено, что порошок, полученный при высушивании теломерного раствора (теломер), имеет молекулярное строение, близкое к строению политетрафторэтилена (ПТФЭ): цепи из $(CF_2)_n$ фрагментов, замыкающиеся концевыми группами $CH_3 – C = O – CH_2–$ и $CHF_2–$. Система разупорядочена в большей степени, чем ПТФЭ, имеются два типа аморфных фаз с разным топологическим разупорядочением и элементы кристаллически упорядоченной фазы. Прогрев теломерного покрытия приводит к изменениям как молекулярной и супрамолекулярной структуры, так и морфологии теломера. Поведение теломера при прогреве свидетельствует о высокой степени аморфности образца и наличии в образце фаз с различной термической стойкостью. При различных температурах теломерное покрытие существует в различных морфологических формах.

***Ключевые слова**:* политетрафторэтилен, теломер, молекулярная структура, морфология, термические свойства

Using the techniques of IR and NMR spectroscopy, thermal analysis and microscopy the structure and thermal behavior of fluoropolymer product obtained with the drying of telomeric tetrafluoroethylene solution in acetone is studied. It was found that the powder obtained by drying of telomeric solution (Telomer), is close to the molecular structure of PTFE one: chain from $(CF_2)_n$ fragments, with the terminal groups of $CH_3 – C = O – CH_2–$ and $CHF_2–$. The system is disordered more than PTFE, there are two types of amorphous phases with different topological disordering and items ordered crystalline phase. Warming of the telomeric cover leads to changes in both molecular and supramolecular structure and morphology of Telomer. The behavior of Telomer during warming shows a high degree of amorphous sample and the presence in the sample of the phases with different thermal stability. At various temperatures the telomeric coverage exists in different morphological forms.

Key words: polytetrafluoroethylene, telomere, molecular structure, morphology, thermal properties

Введение

Один из возможных способов получения низкомолекулярных форм фторполимеров — использование теломерных растворов ТФЭ [1]. В работе [2] синтез такого низкомолекулярного продукта осуществлен с помощью радиационно-химической методики. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведено исследование молекулярного и морфологического строения фторполимера, полученного осаждением на подложку раствора теломеров ТФЭ в ацетоне [3, 4]. Выявлено, что основной элемент, формирующий образец, составлен из коротких спиральных цепей $(–CF_2–)_n$ с концевыми $CH_3–C=O–CH_2$-группами. Полученная система разупорядочена в большей степени, чем образцы промышленного ПТФЭ. В структуре

обсуждаемого образца наблюдаются два типа фаз с разным топологическим разупорядочением. На фоне общего неупорядоченного характера покрытия просматриваются элементы, морфологически схожие с элементами структуры, присущими кристаллической фракции ПТФЭ [5]. Настоящая работа — продолжение предыдущих исследований [3, 4] и нацелена на изучение влияния термического воздействия на молекулярное строение и морфологию продукта. Важность исследования состоит в выявлении возможности управления свойствами и строением продукта посредством термической обработки.

Методика эксперимента

Теломеры ТФЭ получены его полимеризацией в растворе ацетона с использованием ионизирующего излучения (γ-излучение ^{60}Co), имеют брутто-формулу R_1–$(C_2F_4)_n$–R_2, где R_1 и R_2 — ацетоновые радикальные группы, $n \sim 5$ [1, 6].

ИК-спектры поглощения регистрировали при комнатной температуре на спектрометре IFS EQUUINOX 55S в области 350 – 4000 см$^{-1}$ с ошибкой регистрации частот не более 0,5 см$^{-1}$. Образцы в виде капли раствора наносили на подложки из KBr или кремния. Растворы высыхали на воздухе, образуя на подложке тонкую пленку. ИК-спектры поглощения пленок теломера на подложках из KBr и кремния идентичны. Пленку теломера на подложке прогревали в муфельной печи в течение часа в изотермических условиях. Точность поддержания температуры ±10°C. После охлаждения прогретого образца регистрировали ИК-спектр.

Образец порошкообразного продукта для ЯМР-исследований был получен высушиванием раствора теломера на поверхности стеклянной пластины при комнатной температуре с последующим механическим снятием. Этот же образец использовали для термогравиметрических и РФА измерений. Съемку спектров ЯМР ^{1}H производили на твердотельном ЯМР-спектрометре Bruker Avance AV-300 с частотой протонного резонанса 300 МГц и MAS ЯМР ^{1}H с частотой вращения 15 кГц. В процессе эксперимента использовали последовательность 90° импульсов с длительностью 4 мкс и задержкой между импульсами — 3 с. Эталон химического сдвига протонов — тетраметилсилан, ввиду температурной зависимости намагниченности датчика применяли только в MAS-экспериментах. Образцы перед исследованием прогревали в сушильном шкафу при давлении 5 кПа и температуре 100°C.

Термическое поведение порошкового продукта исследовали с использованием прибора STA-449 фирмы NETZSCH. Съемку проводили при скорости нагревания 5 К/мин в атмосфере аргона в платиновом тигле и на воздухе в кварцевом тигле. Так как обе термограммы практически идентичны, то в статье приведены экспериментальные данные, полученные в атмосфере аргона. Для исследования использовали образец массой 5,27 мг.

АСМ-исследования проводили на атомно-силовом микроскопе 3АО NT-MDT. Изучали покрытия, образовавшиеся на поверхности подложки после высыхания ацетонового раствора теломера при комнатной температуре. Шероховатость поверхности рассчитывали из разницы между минимальными и максимальными значениями покрытия на выбранной площади с помощью сервисной программы АСМ-микроскопа. Образец прогревали при заданной температуре (100, 160, 250°C) на подложке в течение 15 мин, охлаждали в течение часа и повторно изучали на АСМ.

Дифрактограммы порошка теломера регистрировали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE в CuK_α-излучении. Изучали образец, полученный при комнатной температуре (см. выше), и образец, прогретый при 250°C в течение 4 часов в муфельной печи.

Результаты и обсуждение

АСМ теломерного покрытия на кремниевой подложке

АСМ-исследование теломерного покрытия, приготовленного при комнатной температуре (рис. 1*а*), показывает, что покрытие составлено из множества близких по размерам (~10 мкм) клубкообразных структур, составленных из переплетенных микрофибрилл и микрочастиц с поперечными размерами ~ 0,5 мкм. Шероховатость поверхности на площади 25 × 25 мкм составляет 320 нм.

Нагрев до 100°C качественно не меняет морфологической картины покрытия, но при нагревании до 160°C (как видно из рис. 1*в*) происходит изменение: на месте клубков образуются пленочные структуры в виде лепестков, выходящих из выпуклого уплотненного центра, ограниченного окружностью диаметром ~ 2 мкм. Преобразование клубка можно объяснить расплавлением объемного дендрида, выходящего из общего уплотненного центра. Между пленочными структурами располагаются россыпи частиц размером ~ 100 нм. При прогревании до 200°C морфология покрытия практически не изменяется. В интервале 200 – 250°C изменения снова становятся заметными (рис. 1*г*). Площадь лепестков сокращается

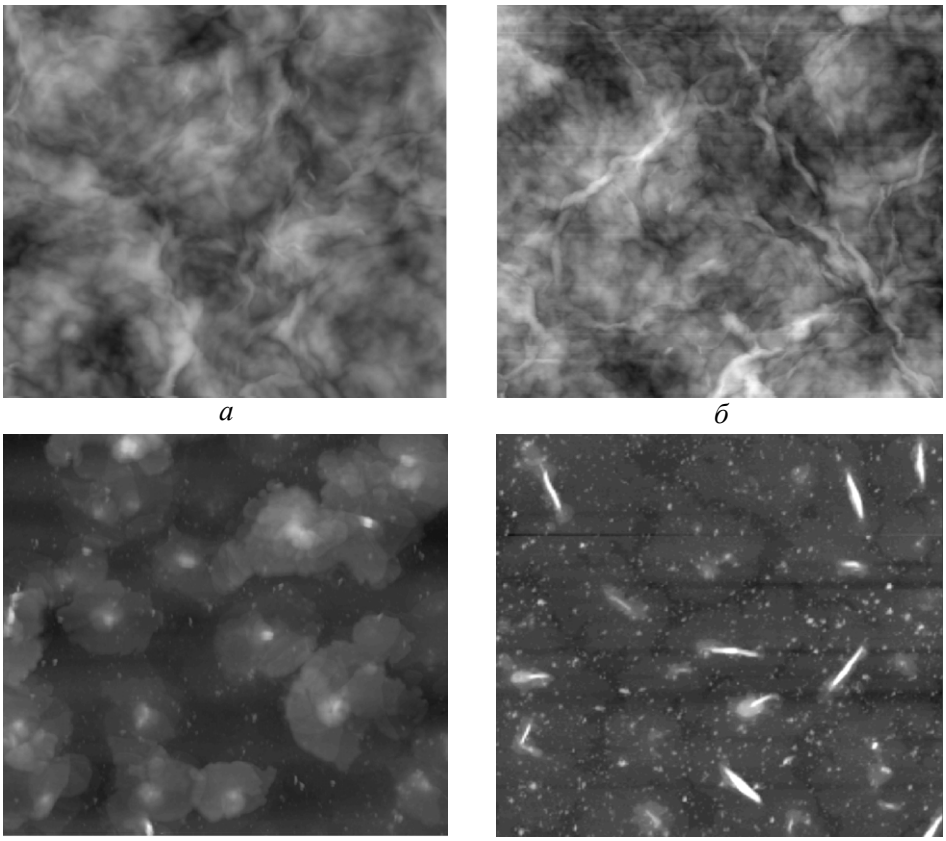

Рис. 1. АСМ изображения теломерного покрытия при различных температурах: *а* — 20°С, *б* — 100°С, *в* — 160°С, *г* — 250°С. Площадь сканировния — 35 × 35 мкм, амплитудное представление.

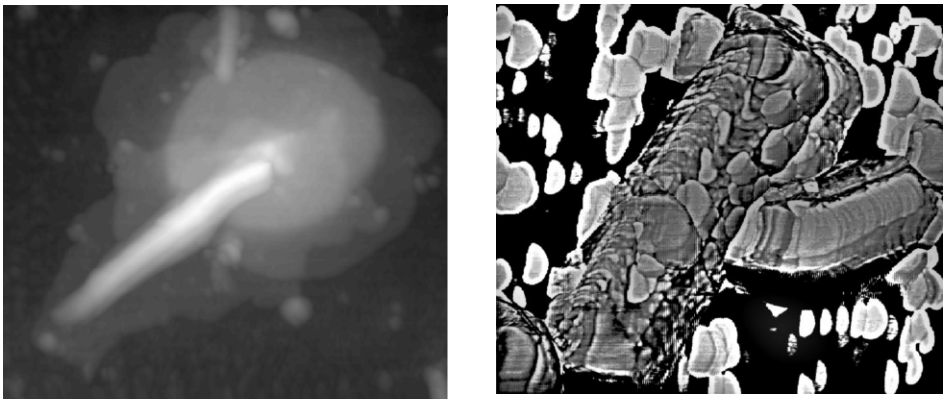

Рис. 2. АСМ изображения теломерного покрытия при температуре 250°С. Площадь сканирования (*а*) — 2,7 × 2,7 мкм, амплитудное изображение, б — 2,3 × 2,3 мкм, фазовое изображение.

почти до уплотненного центра. На месте лепестков остаются уплотнённые россыпи наночастиц диаметром ~ 100 нм, сохраняющие по своему краю форму лепестков. По-видимому, такие изменения вызваны частичным испарением материала лепестков. Кроме того, в районе уплотнённого центра происходит образование новых форм материала — удлиненных структур (рис. 2). На фазовых изображениях (рис. 2*б*) видно, что эти структуры составлены из стопок ламелей. В целом они идентичны структурам, из которых построена кристаллическая часть политетрафторэтилена (фторопласт Ф-4) [5], и можно

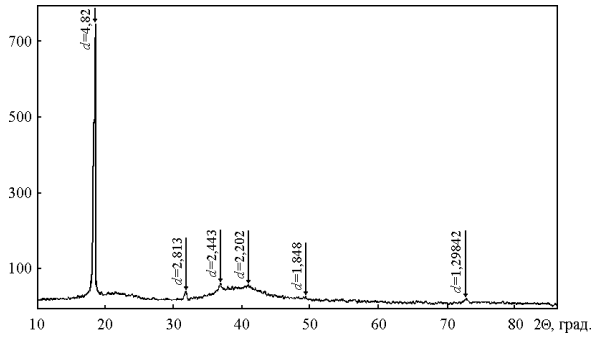

Рис. 3. Дифрактограмма теломерного покрытия, прогретого при температуре 250°С.

полагать, что теломерный материал в центрах лепестковых структур при нагревании свыше 200°С кристаллизуется, образуя высокомолекулярные образования в результате полимеризации. При нагревании выше 300°С покрытие практически испаряется, на подложке остаются только разрозненные россыпи наночастиц.

Предположение о появлении кристаллической фазы при температуре 250°С подтверждается рентгенодифракционными исследованиями. Как видно из рис. 3, на дифрактограмме образца, прогретого при температуре 250°С, хорошо просматривается наличие кристаллизационных пиков в области 2Θ = 30 – 40°, отсутствующих на дифрактограмме непрогретого покрытия [4].

Термогравиметрическое исследование

Поскольку результаты термического анализа исследуемого образца, полученные измерениями в атмосфере аргона и на воздухе, полностью идентичны, можно утверждать, что заметные окислительные процессы при термическом разложении материала отсутствуют. Как видно из кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 4), эндотермический пик плавления при первом прогреве в исследуемом образце, хорошо проявляемый в образцах кристаллического ПТФЭ [7], не наблюдается, что можно связать с высокой степенью аморфности образца, сопровождаемой разбросом молекулярных масс макромолекул. Процесс потери массы образца (рис. 4) происходит в три стадии: 100 – 305, 305 – 450, 450 – 560°С, причем температура начала процесса существенно ниже, чем в образцах промышленного ПТФЭ, в которых заметная потеря массы наблюдается в интервале 500 – 550°С. В этом исследуемый образец проявляет некоторое сходство с материалом ФОРУМ, полученным пиролизом ПТФЭ, у которого потеря массы начинается при температурах ниже 100°С [7, 8]. Такое термическое поведение материала ФОРУМ обусловлено наличием низкомолекулярных фракций, по аналогии можно предположить присутствие низкомолекулярной фракции и в исследуемом образце. Этому соответствует и существенное увеличение температурного диапазона разложения продукта, связанное с наличием в образце фаз с различной термической стойкостью вследствие разброса молекулярных масс макромолекул. Скорость потери массы образца на первой стадии равна 1,9 – 2,2 %/мин, а величина общей потерянной массы на этой стадии составляет 64,4 %. На второй стадии скорость снижается до 0,5%/мин, потеря массы на этой стадии — 20,4 %. Оставшиеся 13,8% массы образца теряются на третьей стадии со скоростью 0,65 % /мин.

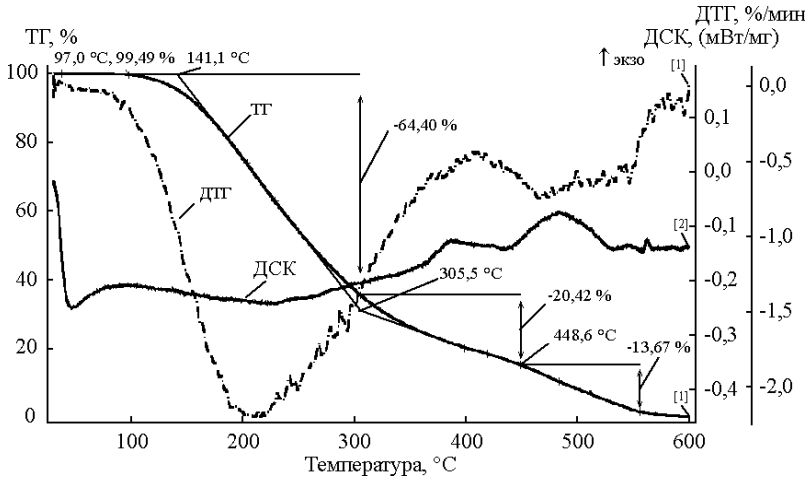

Рис. 4. Термогравиметрические и ДСК-данные исследуемого фторполимерного продукта, снятые в атмосфере аргона. (ТГ — термогравиметрический сигнал, кривая изменения веса при нагревании, ДТГ — дифференциально-термический сигнал, первая производная ТГ, ДСК — дифференциально-сканирующая калориметрия, изменение теплоемкости образца в процессе нагревания).

Известно, что температуры проявления тепловых особенностей полимеров (плавления, начала потери молекулярной массы) зависят от молекулярной массы макромолекул [5], в низкомолекулярных фазах полимера процессы начинаются при меньших температурах. Следовательно, первая стадия, скорее всего, относится к изменениям в низкомолекулярной фракции, а при дальнейшем нагреве идет разложение высокомолекулярных фаз.

В температурной зависимости ДСК кривой — для первого диапазона характерен слабый и растянутый эндотермический эффект, тогда как для двух других наблюдаются широкие экзотермические пики. Возможно, что эндотермическая особенность связана с плавлением низкомолекулярной фазы, что соответствует выводам АСМ-исследования и визуальным наблюдениям — при этих температурах образец становится вязко-текучим. Наличие экзотермических пиков предположительно можно связать с разложением теломера или протеканием реакций растворенных в расплаве высокореакционных продуктов, как между собой, так и с высокомолекулярной фракцией. Размытость характерных особенностей, скорее всего, указывает на сильный разброс молекулярных масс макромолекул различных фаз исследуемого полимера.

Спектроскопическое исследование

ИК-спектр пленки, полученной из раствора высыханием на воздухе при комнатной температуре на подложке из KBr (рис. 5), характеризуется набором полос, из которых наиболее интенсивны полосы при 1214 и 1155 см$^{-1}$. Эти полосы всегда наблюдаются в ИК-спектрах ПТФЭ и, согласно анализу колебаний цепи $(–CF_2–)_n$ [9], относятся к валентным колебаниям CF_2-групп и колебанию ν (CC), которое проявляется в виде перегиба при ~1233 см$^{-1}$. В низкочастотной области располагаются веерные колебания $\gamma_\omega(CF_2)$ — при 640 см$^{-1}$, полосы при 555 и 516 см$^{-1}$ характеризуют деформационные и маятниковые колебания CF_2-групп, соответственно. При температурном исследовании ПТФЭ [9, 10] было замечено, что соотношение интенсивностей полос при 640 и 625 см$^{-1}$ в ИК-спектрах непостоянно, и с увеличением температуры интенсивность полосы при 625 см$^{-1}$ растет, в то время как при 640 см$^{-1}$ — ослабевает. Этот эффект связывают с изменением спиральной конформации макромолекул и их упаковки. Считается, что полоса при 625 см$^{-1}$ связана с дефектной структурой (с участками цепи, где происходят переходы между лево- и право-вращающимися спиралями), а полоса при 640 см$^{-1}$ связана с наличием регулярной спирали [9]. Полоса при 640 см$^{-1}$ соответствует моде симметрии A_2, колебания дипольного момента которой параллельны оси макромолекулярной цепи, она активна в спиральной конформации молекулы и неактивна в планарной. Для анализируемой пленки при комнатной температуре все полосы, характерные для ПТФЭ в низкочастотной области спектра (640, 625, 555 и 514 см$^{-1}$), хорошо заметны, что дает основание полагать, что молекулярная структура полученного соединения в целом идентична структуре ПТФЭ.

Полосы при 3468 и 1630 см$^{-1}$, наблюдаемые в спектре пленки при комнатной температуре (рис. 5 (25°C)), относятся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды. Помимо этих полос, в

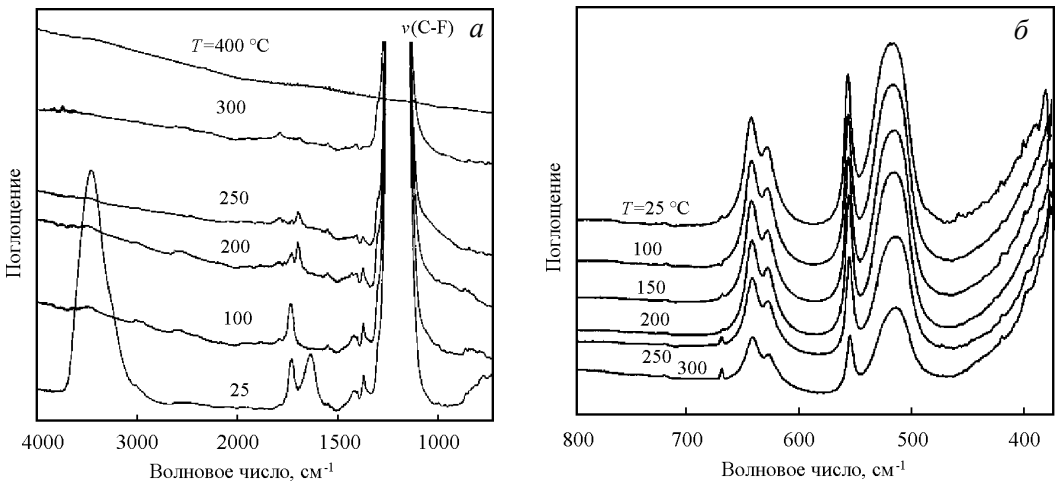

Рис. 5. Температурная зависимость ИК-спектров поглощения образцов пленок, полученных с помощью теломерных растворов ТФЭ.

спектре теломера просматриваются мало интенсивные полосы при 1734, 1416 и 1369 см$^{-1}$, которые, как выявлено в работе [4], соответствуют колебаниям концевых групп $CH_3C = OCH_2$–. Тот факт, что полосы, соответствующие колебаниям концевых групп, имеют заметную интенсивность, свидетельствует в пользу их сравнительно высокой концентрации. Это реализуется лишь для низкомолекулярных теломерных образований.

Выдерживание образца при температурах 50 – 100°C в течение часа приводит к исчезновению в ИК-спектре полос при 3468 и 1630 см$^{-1}$, что связано с потерей молекул воды. Удаление молекул воды в столь низкотемпературном интервале позволяет предположить, что вода не входит в состав полученного продукта и, скорее всего, является адсорбционной. Количество воды незначительно, поскольку её потеря не фиксируется в дериватографических исследованиях (рис. 4). Остальные полосы (1214, 1155, 640, 625, 555 и 514 см$^{-1}$) не претерпевают изменения, ни по частоте ни по интенсивности. Остаются неизменными и полосы при 1734, 1416 и 1369 см$^{-1}$. Данный результат указывает на сохранение в структуре образца фторуглеродных полимеров и концевых ацетоновых групп в температурном интервале 50 – 100°C и подтверждает предположение о том, что вода не входит в структуру соединения.

Прогрев образца до 150°C не приводит к заметным изменениям ИК-спектра, за исключением появления следов полосы при 1690 см$^{-1}$, которая после прогрева образца до температуры 200°C в течение часа растет по интенсивности, но одновременно сильно уменьшается интенсивность полосы при 1734 см$^{-1}$. Область расположения полосы при 1690 см$^{-1}$ дает основание для предположения об образовании внутрицепочечных двойных связей или частичном окислении молекул продукта при прогреве при температуре 200°C на воздухе [5]. Полосы, характерные для спирально цепочечной конформации (640, 625 см$^{-1}$), остаются неизменными как по частоте, так и по соотношению интенсивностей.

При температуре 240°C интенсивность полосы при 1734 см$^{-1}$ продолжает падать и одновременно растет интенсивность полосы при 1690 см$^{-1}$. Намечается тенденция уменьшения интенсивностей полос при 1416 и 1369 см$^{-1}$, что отображает исчезновение ацетоновых групп. При выдерживании образца при температуре 250°C в течение часа в ИК-спектре практически исчезает полоса при 1734 см$^{-1}$, а при дальнейшем прогреве до 270°C — пропадает и полоса при 1690 см$^{-1}$. Спектр образца, прогретого до температуры 300°C, практически идентичен спектру пленки ПТФЭ высокой степени кристалличности. Этот факт указывает на то, что при данной температуре на подложке еще сохраняются частицы покрытия. По данным АСМ на подложке при температуре 300°C просматриваются разрозненные россыпи наночастиц, которые, как следует из данных ИК-спектроскопии, имеют строение ПТФЭ. При температурах выше 350°C ИК-спектр не наблюдается. Характерно, что в процессе прогрева образца в ИК-спектре просматривается уменьшение интенсивностей всех полос (помимо уже указанных изменений в полосах, характеризующих колебания концевых групп). Это соответствует уменьшению толщины слоя покрытия, что, как показали термогравиметрические и микроскопические исследования, связано с сублимацией образца.

Дополнительная информация о молекулярной структуре порошка может быть получена из анализа его спектров ЯМР. Спектр ядра ^{19}F [4] представлен несимметричным синглетом, который по форме линии, величине химического сдвига (42 миллионные доли — далее м.д.), относительно сигнала эталонного гексафторбензола) и второго момента (22 ± 2 Гс^2) совпадает с параметрами ЯМР ^{19}F спектра ПТФЭ. Прогрев образца не меняет вида спектра, отображая тот факт, что сигнал обусловлен ядрами CF_2-группировок, доля которых при прогреве образца не меняется. Спектр ЯМР ^1H образца при комнатной температуре имеет полуширину 9 кГц и соответствует лоренцевскому типу (рис. 6). Чтобы убрать сигнал протонов воды, который маскирует резонансные линии ацетоновых групп, исследовали образец, предварительно прогретый при температуре 100°C.

Съемка MAS ЯМР ^1H с частотой вращения 15 кГц при комнатной температуре позволяет выявить тонкую структуру линии (рис. 7). Спектр представляет собой дублет с разной интенсивностью компонент, при этом компонента с малым значением химического сдвига представляется плохо разрешенным мультиплетом, как минимумом из четырех линий. Площадь компоненты с химическим сдвигом 2,8 м.д. составляет 14 ± 5% от всей площади спектра. Выполненные ранее квантово-химические расчеты химических сдвигов резонансных линий ЯМР спектров модельных молекул CH_3COCH_2–$(CF_2)_n$–CF_2H [11] показали, что разница между сдвигами протонов в ацетоновой концевой группировке не более 1 м.д., а между CH_3 в ацетоне и концевой группировкой –$(CF_2$–$CF_2)_n$–CF_2H — 3,5 м.д. Исходя из этого, наблюдаемый MAS ЯМР ^1H спектр можно интерпретировать следующим образом. Компонента в слабом поле (6,6 м.д.) соответствует сигналу протонов в концевой группировке –CF_2H. Радикал ацетона дает сигнал с химическим сдвигом 2,8 м.д.,

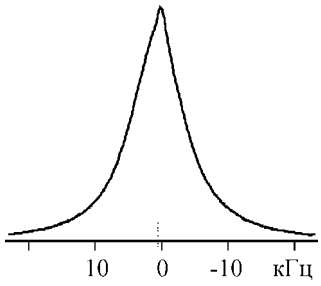

Рис. 6. Спектр ЯМР ^{1} Н образца при 30°С.

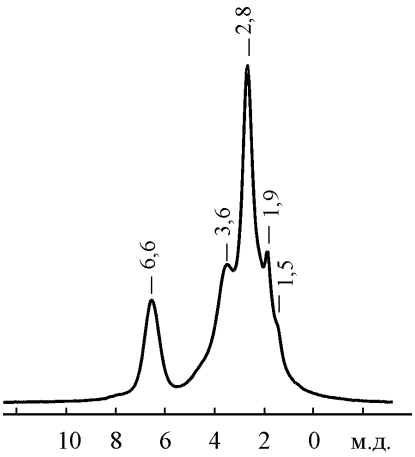

Рис. 7. Спектр MAS ЯМР ^{1} Н образца при 35°С, сдвиг относительно сигнала тетраметилсилана.

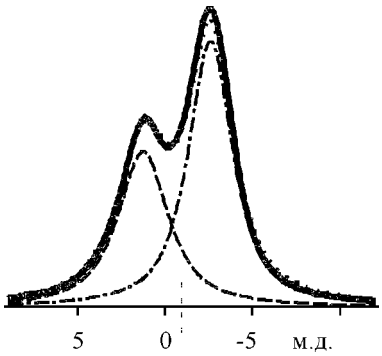

Рис. 8. Спектр ЯМР ^{1}Н образца при 280°С.

состоящий из группы линий с максимальным расщеплением 1 м.д. Таким образом, данный эксперимент позволяет подтвердить и уточнить сделанные ранее выводы о молекулярной структуре теломерных образований [4]. По уточненным данным молекулярная цепь теломера составлена из цепей CH_3COCH_2–$(CF_2)_n$–CF_2H.

При повышении температуры (рис. 8) спектр ЯМР ^{1}Н сужается, разрешение возрастает, и при температурах 250 – 280°С наблюдается расщепление спектра, представленного на рис. 6, на два сигнала. Увеличение разрешения связано с усилением молекулярной подвижности и усреднением диполь-дипольного уширения резонансной линии, вызванного взаимодействием магнитных моментов ядер. Спектр ЯМР ^{1}Н, представленный на рис. 8, можно разложить на две компоненты лоренцевой формы (с ошибкой по площади сигналов 4%) с соотношением интенсивностей компонент 2:3. Расстояние между сигналами — 3,9 м.д. (более интенсивная компонента находится в сильном поле). При выдерживании образца при 280°С в течение 30 мин в негерметично закрытой пробирке, интенсивность сигналов падает в 2 – 3 раза, а в открытой пробирке — в 5 раз. Падение интенсивностей сигналов компонент происходит в одинаковой степени. Данный факт можно связать с сублимацией образца при прогреве, причем без заметной перестройки в структуре протонных концевых групп. При высокой температуре (250°С) внутри концевой ацетоновой группировки происходит быстрый протонный обмен, превращающий сложную линию, наблюдаемую в спектре MAS ЯМР ^{1}Н, в синглет. Происходит перераспределение интенсивностей между указанными сигналами, которое может быть вызвано как преимущественным испарением молекул, так и разрушением или полным испарением ацетоновых группировок.

Заключение

Из проведенных исследований следует, что фторполимерный продукт, получаемый при высыхании теломерного раствора ТФЭ в ацетоне, представляет собой твердотельное образование из теломеров $R_1(–CF_2–)_nR_2$ с концевыми группами $–CHF_2$ и CH_3COCH_2. Термическое поведение исследуемого продукта свидетельствует о значительном разбросе молекулярного веса теломеров, образующих его, включая низкомолекулярные фракции. Наблюдается высокая степень топологической неупорядоченности образца, однако присутствуют фракции с кристаллическим упорядочением. Температурное воздействие существенно влияет на морфологию фторполимерного продукта: до 130°С он составлен из объёмных структур (клубков) из дендритов, при повышении температуры начинается их преобразование, которое можно объяснить расплавлением объемного дендрита, разветвленные ветви которого выходят из общего уплотненного центра. Между образовавшимися при этой температуре пленочными структурами располагается набор частиц диаметром ~ 100 нм. Центр дендрита при нагревании выше 200°С имеет форму, подобную структурам, характерным для кристаллической фазы

фторопласта Ф-4. По-видимому, по мере прогрева низкомолекулярные фракции, отвечающие за неупорядоченную часть продукта, сублимируют, а высокомолекулярная составляющая, проявляющаяся в форме соответствующих пиков на рентгеновской дифрактограмме при комнатной температуре, остается. Прогрев продукта приводит к изменениям как его молекулярного, так и супрамолекулярного строения. До 150°С макромолекулы фторполимера представляют собой главным образом спиральные цепи разной длины, преимущественно короткие, сформированные из фрагментов CF_2– с терминальными группами $–CH_2–C=O–CH_3$ и $–CHF_2$. Изменения молекулярной структуры на начальном этапе (до 200°С) связаны с перестройкой концевых групп полимера, скорее всего в области С=О связи, при более высоких температурах, после сублимации низкомолекулярных фракций, на подложке остаются фракции со структурой, аналогичной молекулярным структурам цепей ПТФЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук в рамках программ Президиума РАН "Поддержка инноваций и разработок 2007" и грантов ДВО РАН № 09-I-П8-008 и 09-1-П18-008.

Литература

1. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. Способ получения теломеров тетрафторэтилена. А.С. 665747 (СССР), 1976.
2. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М. Теломеризация тетрафторэтилена в ацетоне, инициированная гамма-лучами Со и радикальными инициаторами. Высокомолекулярные соединения, 1982, (А), № 24, с. 307 – 314.
3. Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Сахаров С.Г. Спектроскопические исследования строения теломерных растворов тетрафторэтилена. ЖФХ, 2009, в печати.
4. Бузник В.М., Игнатьева Л.Н., Кайдалова Т.А., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б. Строение фторполимерных продуктов, полученных из растворов теломеров тетрафторэтилена. Высокомолекулярные соединения, 2008, т. 50, № 9, с. 1641 – 1647.
5. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатьева Л.И., и др. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005, 259 с.
6. Кирюхин Д. П., Ким И. П., Бузник В. М., Игнатьева Л. Н., Курявый В. Г., Сахаров С. Г. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий. Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева, 2008, т. 52, № 3, с. 66 – 72.
7. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П., Кухлевская Т.С.. Цветников А.К., Карташов А.В. Особенности термодеструкции и калориметрии ульрадисперсного политетрафторэтилена. Химия в интересах устойчивого развития, 2004, № 12, с. 695 – 610.
8. Бузник В.М., Горбенко О.М., Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Машталяр Д.В. Термические свойства продуктов сублимации ультрадисперсного политетрафторэтилена. Перспективные материалы, 2007, № 6, с. 56 – 59.
9. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 472 с.
10. Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Бузник В.М. Низкотемпературное исследование ультрадисперсного политетрафторэтилена. Журнал структурной химии, 2007, т. 48, № 4, с. 693 – 697.
11. Ignatieva L.N., Bouznik V.M. Quantum-Chemical Modulation of the IR- and NMR Spectra of Modified Polytetrafluoroethylene (PTFE) Forms. 15-th European Symposium on Fluorine Chemistry, 2007, Prague, 2007, Prague, p. 353.

***Бузник Вячеслав Михайлович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), академик РАН, главный научный сотрудник. Ведущий специалист в области полимерных материалов, физико-химических методов исследования. E-mail: bouznik@ngs.ru.*

***Игнатьева Лидия Николаевна** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), доктор химических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области фторполимерных материалов, физико-химических методов исследования. E-mail: ignatieva@ich.dvo.ru.*

***Ким Ида Павловна** — Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московской обл.), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области радиационной химии, криохимии, синтеза и использования фторполимеров. E-mail: ipkim@icp.ac.ru.*

Кирюхин Дмитрий Павлович *— Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка, Московской обл.), доктор химических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области радиационной химии, криохимии, синтеза и использования фторполимеров. E-mail: kir@icp.ac.ru.*

Курявый Валерий Георгиевич *— Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области микроскопии, полимерных материалов. E-mail: chemi@online.ru.*

Меркулов Евгений Борисович *— Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области термических исследований материалов. E-mail: merkulov@ich.dvo.ru.*

Савченко Наталья Никифоровна *— Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), научный сотрудник. Специалист в области синтеза неорганических соединений, ИК-спектроскопии. E-mail: savchenko@ich.dvo.ru.*

Слободюк Арсений Борисович *— Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), научный сотрудник. Специалист в области ЯМР-спектроскопии. E-mail: atpy@ich.dvo.ru.*