

29



На правах рукописи



**Бахов Федор Николаевич**

**ФОРМИРОВАНИЕ ОРГАНОФИЛЬНЫХ СЛОЕВ НА  
Na<sup>+</sup>-МОНТМОРИЛЛОНИТЕ И ВЛИЯНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ  
НА СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИОЛЕФИНОВ С  
НАПОЛНИТЕЛЕМ В НАНОКОМПОЗИТАХ**

**02.00.06 – Высокомолекулярные соединения**

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

**Москва  
2007**

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук

Научные руководители      доктор химических наук, профессор  
Ангипов Евгений Михайлович,  
кандидат химических наук  
Герасин Виктор Анатольевич

Официальные оппоненты:   доктор химических наук, профессор  
Чвалун Сергей Николаевич,  
доктор химических наук, профессор  
Прут Эдуард Вениаминович

Ведущая организация      МГУ им М В Ломоносова

Защита состоится 1 марта 2007 года в 10 часов на заседании  
диссертационного совета Д 002 234 01 в Институте нефтехимического  
синтеза им А. В Топчиева РАН по адресу 119991, ГСП-1, Москва,  
Ленинский проспект, д 29, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
Института нефтехимического синтеза им А В Топчиева РАН

Автореферат разослан 1 февраля 2007 г

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Сорокина Е Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

В последнее время композиционные материалы на основе полимеров, содержащие наноразмерный наполнитель, вызывают повышенный интерес у исследователей различных областей науки. Полимерные наноккомпозиты (НК) обладают рядом преимуществ в физико-химических свойствах по сравнению с чистыми полимерами и «обычными» композитами. В частности, НК отличаются повышенными прочностными характеристиками при сохранении пластичности материала, термической стабильностью и устойчивостью к горению, снижением газопроницаемости материала и т.д. Что особенно важно, все эти качества достигаются уже при относительно небольших содержаниях наполнителя (1-5% масс) в полимерной матрице.

Со второй половины прошлого столетия материалы на основе термопластов играют важнейшую роль в науке, технике, промышленности, сельском хозяйстве и в быту. В настоящее время наиболее широко применяемыми и многотоннажно выпускаемыми промышленностью полимерами являются простейшие полиолефины, такие как полиэтилен, полипропилен, а также их сополимеры и смеси. Мировое производство этих высокомолекулярных соединений составляет около половины всех выпускаемых пластиков. До настоящего времени активно продолжается поиск путей улучшения эксплуатационных качеств материалов на их основе, и этот процесс далек от завершения, а потому остается весьма актуальным.

Одним из известных путей модификации свойств полиолефинов является введение неорганических наполнителей, которые, как правило, термодинамически несовместимы с органической полимерной матрицей. В последнее время в качестве наполнителей предложено использовать некоторые наноматериалы, у которых при определенных условиях (предварительно проводимой модификации) этот недостаток отсутствует. Подобные наполнители получают либо синтетическим путем (что относительно дорого), либо диспергированием природных минеральных

веществ (что значительно дешевле). В частности, природные глинистые минералы способны диспергироваться в полимерной матрице на отдельные нанопластины, толщина которых  $\sim 1$  нм

Для получения полимерных НК, содержащих полярные слоистые силикаты, необходимо создать условия для диспергирования глины в неполярных полиолефинах и проникновения (интеркалирования) макромолекул в пространство между силикатными пластинами. Для этого глины предварительно модифицируют, используя поверхностно-активные вещества (ПАВ) различного типа, при адсорбции которых на поверхности силикатных пластин формируются органофильные слои. Их свойства определяют способность наполнителя диспергироваться в полимере, с одной стороны, и способность макромолекул к интеркаляции в межслоевые пространства глины, с другой. Поэтому, для успешного получения полимер-силикатных НК необходимо прежде всего разработать эффективные методы создания органофильных слоев на поверхности глинистых минералов, определить их свойства и влияние на интеркалирование полимеров в межплоскостное пространство глины или эксфолирование силикатных пластин в полимерной матрице (разделение частиц глины на отдельные пластины без сохранения их упорядоченности). Это невозможно без предварительного изучения с привлечением современных физико-химических методов особенностей адсорбции различных модификаторов, характера упаковки молекул ПАВ в пространствах с ограниченной геометрией, их структуры и свойств

Данная работа является продолжением цикла работ по одной из научных тематик лаборатории физико-химических исследований ИНХС РАН им. А. В. Топчиева, направленной на создание полимер-силикатных НК и изучение их структуры и свойств. Исследования проведены в 2003-2006 гг. в рамках аспирантской работы при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке, программы поддержки молодых ученых при Президиуме РАН, а также Российского фонда фундаментальных исследований (всего – пять проектов)

**Целью работы** является разработка научно обоснованного подхода для создания органофильных слоев в пространстве между силикатными нанопластинами природной глины – натриевого монтмориллонита (ММТ), обеспечивающих эффективное получение интеркалированных и эксфолированных нанокomпозиционных материалов с улучшенными механическими характеристиками на основе простейших полиолефинов

**Достижение данной цели предполагало решение следующих задач:**

- Изучить особенности образования органофильных слоев алкиламмониевых ПАВ различного химического строения на ММТ.
- Разработать метод определения ПАВ в надосадочном водном растворе.
- Определить структуру органофильных слоев, провести идентификацию строения адсорбционных слоев в кристаллитах модифицированного ММТ по типу и характеру упаковки в соответствии с современной классификацией
- Выявить способность низкомолекулярных веществ, олигомеров и полимеров различной молекулярной массы и полярности интеркалировать в модифицированный ММТ в зависимости от структуры органофильных слоев, сформированных на поверхности наполнителя.
- Оптимизировать количество и структуру алкиламмониевых ПАВ, при сорбции которых формируются на поверхности частиц глинистого наполнителя органофильные слои, способствующие получению НК различного типа
- Идентифицировать структуру органофильных слоев, полученных при последовательной адсорбции на глине различных ПАВ и изучить способность модифицированного ММТ к интеркаляции полиолефинами.
- Получить НК материалы различного типа на основе неполярных полиолефинов, определить их структуру и механические характеристики
- Установить взаимосвязь между структурой наполнителя, свойствами полиолефиновой матрицы и физико-механическими свойствами НК полиолефины/глина

## Научная новизна

- Впервые разработана прецизионная методика определения концентрации алкиламмониевых ПАВ в водных растворах посредством анализа УФ-спектров комплексов ПАВ со специально введенным в систему красителем метилоранжем
- С использованием разработанной методики получены изотермы адсорбции ряда ПАВ на ММТ. Показано, что химическое строение модификатора является основным фактором, определяющим количество сорбированных молекул в межслоевом пространстве глины
- Современными методами физико-химического анализа и компьютерного моделирования (молекулярной динамики), проведено комплексное исследование структуры органофильных слоев, образованных в межслоевых пространствах ММТ, модифицированного алкиламмониевыми ПАВ. Определен тип упаковки алифатических цепей модификаторов и идентифицирована структура органофильных слоев в целом
- Исследована совместимость органоглины, содержащей адсорбционные слои различного типа, с полиолефинами, в результате чего найден оптимальный тип структуры адсорбционных слоев, необходимый для эффективной интеркаляции в глину молекул полиолефинов. Благодаря этому, впервые путем смешения в расплаве полимера, была достигнута существенная интеркаляция неполярных макромолекул в межслоевые пространства модифицированной глины
- Методом смешения в расплаве полимера получены интеркалированные и эксфолиированные НК на основе полиолефинов и модифицированного ММТ. Установлена зависимость механических свойств НК от структуры адсорбционных слоев в глинистом наполнителе. Показано, что НК на основе полиэтилена (ПЭ) демонстрируют значительное увеличение механических характеристик (модуля упругости на 35-40%, предела текучести на 25% и прочности материала на 15%) без потери пластичности материала при содержании ММТ порядка 5% масс

- Разработаны оригинальные способы получения интеркалированных и эксфолированных НК на основе ПЭ. Для этого созданы наполнители, с заданной структурой и свойствами органофильных слоев, полученные при последовательной адсорбции на глине модификаторов различной структуры. Полученные НК обладают повышенными механическими свойствами и сохраняют пластичность даже при увеличении содержания глины в полимере до 20% масс.

### **Практическая значимость работы**

Успешно получены «истинные» НК на основе натриевого монтмориллонита и простейших полиолефинов (в частности, ПЭ) – наиболее распространенных и многотоннажно выпускаемых промышленных полимеров. Показано, что эффективная интеркаляция молекул полиолефинов в межслоевые пространства глины происходит только в неупорядоченные органофильные слои с большим свободным объемом, в которых молекулы модификатора существенно раздвигают силикатные пластины.

Экспериментально установлена взаимосвязь между структурой наполнителя в НК, а также механическими свойствами материала в целом и химическим составом / строением используемых ПАВ в модифицированной глине, типом органофильных слоев, формирующихся в межслоевых пространствах глины, концентрацией комплексного наполнителя в системе и свойствами полимерной матрицы.

Полученные образцы НК демонстрируют повышенные механические характеристики, такие как модуль упругости, прочность и предел текучести, при сохранении пластичности материала. Результаты данной исследовательской работы могут быть использованы при получении НК различного типа на основе ПЭ или полипропилена (ПП) и модифицированного ММТ в лабораторном и полупромышленном масштабе. Принципы создания адсорбционных слоев на глине, обеспечивающих эффективную интеркаляцию, можно использовать при получении НК на основе других полимеров.

### **Положения, выносимые на защиту**

- Разработка и оптимизация способов создания адсорбционных органофильных слоев алкиламмониевых ПАВ в межслоевых пространствах натриевого монтмориллонита (ММТ).
- Идентификация структуры формирующихся на поверхности силикатных пластин органофильных слоев, образованных различными ПАВ в зависимости от строения и количества адсорбированных модификаторов
- Установление взаимосвязи между структурой адсорбционных слоев ПАВ и интеркаляцией в межслоевое пространство глины (вплоть до полной эксфолиации частиц наполнителя) молекул олигомеров и полимеров различной полярности и молекулярной массы.
- Получение интеркалированных и эксфолированных нанокомпозитов на основе простейших полиолефинов с повышенными физико-механическими характеристиками по сравнению со свойствами исходных полимеров и «обычных» композитов
- Определение взаимосвязи между механическими свойствами НК материала в целом и структурой модифицированного наполнителя

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были доложены на следующих Российских и международных конгрессах, конференциях и симпозиумах 12<sup>th</sup> International Laser Physics Workshop (LPHYS'03), Hamburg, Germany, August 25-29, 2003, III международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2003», Санкт-Петербург, 20-23 октября 2003; Научный семинар «Актуальные проблемы реологии», 30 июня – 5 июля 2003, Барнаул, XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 21-26 сентября 2003, Казань, III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2004», 27 января – 1 февраля 2004, МГУ им МВ Ломоносова, Москва; 22-ой Симпозиум по Реологии, 21-26 июня, 2004, Валдай, Rolduc polymer meeting 2004, «Crossing length scales and disciplines», 27<sup>th</sup>-30<sup>th</sup> June, 2004, European Polymer Congress 2005, Moscow, 27<sup>th</sup> June-1<sup>st</sup> July 2005, 2<sup>nd</sup> Blue Sky Conference



on Catalytic Olefin Polymerization, Sorrento, Italy, 26-29 June, 2005, 23-ий Симпозиум по Реологии, 19-24 июня, 2006, Валдай

### **Публикации**

Результаты исследований изложены в 15 печатных работах (3 статьи в рецензируемых журналах, 1 статья в сборнике и 11 тезисов докладов на научных конференциях)

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 182 страницы, включая 53 рисунка, 23 таблицы и библиографический список, состоящий из 221 наименования

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Глава 1 «Литературный обзор»** содержит литературные данные, в которых дается характеристика как самих полимер-силикатных НК, так и их отдельных компонентов – натриевого монтмориллонита, модификаторов и полимерных матриц

В первой части описывается структура наполнителей – слоистых алюмосиликатов, их физические и химические свойства, перечисляются методы, используемые для их анализа, а также показана возможность применения глинистых минералов в различных областях техники. Особое место в литературном обзоре отводится особенностям модификации глинистых минералов при помощи алкиламинов и четвертичных алкиламмониевых ПАВ. Приводится обсуждение работ, посвященных исследованию сорбции катионных ПАВ на глинистых минералах различных типов, в которых проведено соотнесение структуры органофильных слоев, согласно современной классификации, с межплоскостными расстояниями между силикатными пластинами глины. В этой части также рассмотрены свойства и применение модифицированных глин. Описаны некоторые

физико-химические свойства ПАВ, приведены значения критических концентраций мицеллообразования в воде в зависимости от количества и длины алифатических цепей. В отдельном разделе, посвященном способам определения количества алкиламмониевых ПАВ, обсуждены исследования по комплексообразованию модификаторов с красителями аминного типа

Во второй части обзора литературных данных описываются физико-химические свойства полимерных матриц – различных полиолефинов, на базе которых в работе получены полимерные НК. Также кратко обсуждаются основные области применения исследуемых полимеров

Третья часть посвящена современной классификации полимер-силикатных НК, описанию методов их исследования и основных методов их получения. В заключение раздела описаны основные физико-химические и физико-механические свойства НК (в основном, полиолефиновых), их взаимосвязи со структурой наполнителя. На основании критической оценки совокупности литературных данных обоснована цель исследования и сформулированы его конкретные задачи

**В главе 2 «Экспериментально-методическая часть»** описан разработанный простой метод определения концентрации алкиламмониевых ПАВ в воде. Для количественного определения ПАВ в систему вводили краситель – метилоранж (МО). Концентрацию ПАВ находили по зависимости интенсивности поглощения комплекса ПАВ–МО в максимуме полосы от концентрации модификатора. Описана методика определения сорбированного количества модификаторов на ММТ, представлены используемые в работе модификаторы (табл. 1) и основные характеристики полимеров (табл. 2), приведены методы получения наполнителей, модифицированных ПАВ различного химического строения

Приведены методики получения ММТ, содержащего разное количество

Таблица 1. Модификаторы и условные обозначения модифицированных глин

Химическая формула модификатора	Сокращенная формула модификатора	Условное обозначение глины
ПАВ с одной длинной алифатической цепью		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3 \text{ Cl}^-$	1C <sub>6</sub>	МГ-3
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3 \text{ Cl}^-$	1C <sub>8</sub>	МГ-4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3 \text{ Cl}^-$	1C <sub>12</sub>	МГ-5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	1C <sub>16</sub> 3C <sub>1</sub>	МГ-2
ПАВ с двумя длинными алифатическими цепями		
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$	2C <sub>6</sub>	МГ-6
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$	2C <sub>8</sub>	МГ-7
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$	2C <sub>9</sub>	МГ-8
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2)_2$	2C <sub>14</sub> 2C <sub>1</sub>	МГ-9
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2)_2$	2C <sub>18</sub> 2C <sub>1</sub>	МГ-1
ПАВ с тремя длинными алифатическими цепями		
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}$	3C <sub>6</sub>	МГ-10
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}$	3C <sub>8</sub>	МГ-11
$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_3$	3C <sub>12</sub> 1C <sub>1</sub>	МГ-12

Таблица 2. Некоторые характеристики олигомеров и полимеров, используемых для получения НК

Олигомер/Полимер	Сокращенное название	Химическая формула
Олигомерный полиэтилен $M_w=700$	ОПЭ	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
Полиэтиленоксид, $M_w \sim 4 \times 10^3$	ПЭО	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$
Блок-сополимер полиэтиленоксид-полиэтилен, $M_w=570$	ПЭО-ПЭ	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m$
Олигомерный малеинизированный полипропилен	ОМПП	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n(-\text{CH}_2-\text{CHMh}^*)_m$
Полиэтилен низкой плотности $M_w \sim 3 \times 10^5$ , $M_w/M_n \sim 30$	ПЭ1	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
Полиэтилен низкой плотности $M_w \sim 3 \times 10^4$ , $M_w/M_n \sim 2,5$	ПЭ2	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
Малеинизированный полипропилен $M_w \sim 3 \times 10^5$	МПП	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n(-\text{CH}_2-\text{CHMh}^*)_m$
Сополимер этилена и пропилена	СКЭПТ	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m$

\* - Mh – функциональная малеиновая ангидридная группа

алкиламмониевых ПАВ, исследования совместимости низкомолекулярных веществ, олигомеров и полиолефинов с глиной.

Описаны методы исследования, используемые в настоящей работе для изучения материалов рентгеноструктурный анализ (РСА) в интервале углов дифракции от  $2\theta=0,5-45^\circ$ , дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), физико-механические испытания, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР), ультрафиолетовая спектроскопия (УФ) и компьютерное моделирование (КМ).

### Глава 3. «Экспериментальные результаты и их обсуждение»

Первый раздел посвящен изучению структуры и свойств органофильных слоев, сформированных алкиламмониевыми ПАВ на поверхности и в межслоевых галереях ММТ методами РСА, ДСК, Экспериментальные результаты сравнены с результатами расчетов КМ, что позволило провести идентификацию структуры адсорбированных слоев в зависимости от строения используемого ПАВ на поверхности наночастиц глины.

На первом этапе исследований количество модификаторов, адсорбированных на ММТ, было «стандартное», обычно применяемое при создании наполнителей для НК, равное емкости катионного обмена (*ЕКО*) глины *ЕКО* - величина, которая является характеристикой глинистого минерала и обозначает количество обменных катионов (выраженное в мг-эквивалентах), способных к замещению на катионы другого типа в расчете на 100 г глины В нашей работе количество алкиламмониевых катионов, сорбируемых глиной, также будет обозначаться в величинах катионной емкости ММТ.

Установлено, что адсорбированные на силикатных пластинах молекулы ПАВ, содержащие одну длинную алифатическую цепь, формируют либо горизонтальный монослой, либо горизонтальный бислой, в которых углеводородные цепи ПАВ располагаются параллельно поверхности пластин (рис 1)



Рис. 1. Схематическое расположение молекул ПАВ в горизонтальном монослое (а) и в горизонтальном бислое (б).

При адсорбции двухцепных ПАВ от  $2C_6$  до  $2C_9$  также преимущественно образуются параллельные бислои, однако при увеличении числа углеводородных атомов в алифатической цепи до 14 и 18 происходит образование слоев «парафинового» типа (моно- и/или бислоев), в которых алифатические цепи ПАВ располагаются под углом к поверхности пластин, близким  $90^\circ$  (рис 2) Молекулы строения  $2C_{18}2C_1$  в межплоскостном пространстве глины формируют упорядоченные двумерные агрегаты, похожие на слои в кристаллическом ПАВ, плавление которых регистрируется на ДСК-термограммах

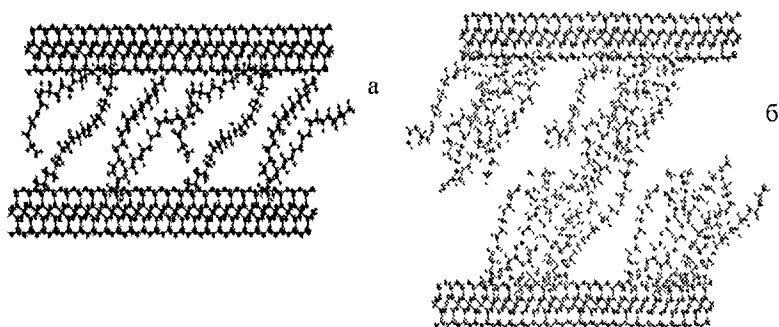


Рис. 2. Схематическое расположение молекул ПАВ в монослое (а) и в бислое (б) «парафинового» типа.

Модификаторы с тремя длинными углеводородными радикалами формируют organофильные слои, в которых алифатические цепи ПАВ располагаются под небольшим углом к силикатной поверхности Этот тип адсорбционных слоев в большей степени похож на слои горизонтального типа.

Изучена способность к интеркаляции ПЭ1 в межплоскостное пространство глины, модифицированной различными ПАВ. Смешением в расплаве полимеров были получены композиты, содержащие модифицированный ММТ (5% масс.). Для закаленных образцов ПЭ1 с глинами, содержащими 1,0 *ЕКО* ПАВ, серий МГ2-МГ5 (модификаторы с одной длинной алифатической цепью), МГ6-МГ9 (ПАВ с двумя алифатическими цепями длиной 6-14 метиленовых групп), и МГ10-МГ11 (ПАВ с тремя алифатическими цепями длиной 6 и 8 метиленовых групп) интеркаляции полимерных молекул не происходит. Это объясняется как малым межплоскостным расстоянием в модифицированных глинах (0,3-0,7 нм), так и отсутствием значительного свободного объема в галереях глины. В глину МГ1, модифицированную двухцепным ПАВ, содержащем 18 атомов углерода, а также в глину МГ-12, с трехцепным ПАВ строения  $3C_{12}1C_1$ , происходит незначительная интеркаляция молекул ПЭ1 (увеличение межплоскостного расстояния - на 0,4-0,5 нм). При модификации ММТ ПАВ  $2C_{18}2C_1$  силикатные слои раздвигаются на ~1,8 нм, а  $3C_{12}1C_1$  - на ~1,2 нм, что обеспечивает проникновение полимера в галереи глины.

Во втором разделе проведено исследование структуры слоев в зависимости от количества сорбированных ПАВ. Были выбраны одно- и двухцепные ПАВ строения  $1C_{16}3C_1$  (ЦТАБ) и  $2C_{18}2C_1$  (ДОДАБ). С использованием разработанной методики определения концентрации ПАВ в воде были построены изотермы сорбции и десорбции модификаторов на ММТ (рис. 3). Расчет поглощенного глиной количества ПАВ проводили по формуле:

$$A = \frac{(C_{\text{общ}} - C_{\text{равн}}) \times V_{\text{р-ра}}}{m_{\text{гл}}} \times 10^5$$

где:  $A$  – количество сорбированного ПАВ [(мг-экв)/100 г глины],  $C_{\text{общ}}$  и  $C_{\text{равн}}$  – начальная и равновесная концентрация ПАВ в воде при сорбции [моль/л или г-экв/л],  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора, из которого происходит сорбция ПАВ [л],  $m_{\text{гл}}$  – масса глины [г]. Когда величина  $A=95$ , то количество поглощенного глиной ПАВ эквивалентно *ЕКО* глины.

На изотермах адсорбции ПАВ на ММТ можно выделить три основных участка. На первом происходит полное поглощение модификатора глиной из воды ( $C_{\text{равн}} = 0$ ), вплоть до выхода на плато насыщения (второй участок). На втором участке адсорбция ПАВ не происходит при увеличении его концентрации в растворе вплоть до достижения критической концентрации мицеллообразования ПАВ. Третий участок обеих изотерм отвечает дальнейшей адсорбции молекул ПАВ

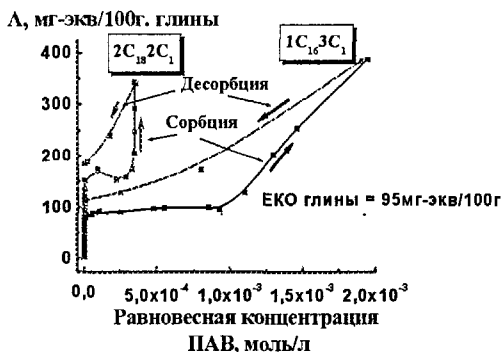


Рис. 3. Изотермы адсорбции ПАВ на ММТ.

При десорбции, когда  $C_{\text{равн}} = 0$  количество ДОДАБ, остающееся на слоистом силикате, составляет около 2,0 ЕКО, а ЦТАБ – 1,0 ЕКО. На первом этапе процесса адсорбции до величины 1 ЕКО происходит катионный обмен, в результате которого в раствор выделяется  $\text{NaBr}$ . Внедрение сверхэквивалентных молекул ДОДАБ происходит целиком, вместе с противоионом. При сверхэквивалентной сорбции молекул ДОДАБ свыше 2,0 ЕКО, а ЦТАБ – свыше 1,0 ЕКО, происходит образование мицеллоподобных структур на внешней поверхности пластины глины.

Методом РСА определены межплоскостные расстояния в модифицированных глинах в зависимости от адсорбированного количества ПАВ (рис. 4). Межплоскостное расстояние в глине, модифицированной ДОДАБ, увеличивается дискретно. При адсорбции модификатора в количестве 0,1–0,5 ЕКО происходит формирование монослоя «парафинового» типа (межпакетное расстояние 2,3 нм), при этом присутствуют кристаллиты глины,

в которых молекулы ПАВ расположены планарно (межпакетное расстояние 1,3-1,4 нм) При достижении количества сорбированного ПАВ 0,75-1,0 *ЕКО* дополнительно появляются рефлексы глины, соответствующие межплоскостному расстоянию 3,7 нм - формируются «парафиновые» бислои. Поглощение ДОДАБ в количествах более 1,0 *ЕКО* приводит к формированию органофильных слоев только одного типа - «парафиновых» бислоев.



Рис. 4. Межпакетное расстояние в ММТ в зависимости от количества адсорбированного ДОДАБ (а) и ЦТАБ (б): а – планарные монослои (1), монослои парафинового типа (2), бислои парафинового типа (3); б – горизонтальные монослои (1), горизонтальный тройной слой (2), бислои парафинового типа (3).

Анализ данных ДСК показал, что при содержании модификатора, равного 1,0 *ЕКО* и более, в межплоскостном пространстве глины формируется упорядоченная кристаллическая структура с триклинной симметрией, установленной методом КР-спектроскопии. При возрастании сорбированного количества модификатора до 2,0 *ЕКО* структура становится более совершенной, о чем свидетельствует рост температуры и теплоты плавления кристаллических образований и увеличение числа транс-конформеров в алифатических цепях (КР-спектроскопия).

При адсорбции ПАВ с одной алифатической цепью (ЦТАБ) в количестве 0,25-1,50 *ЕКО* межплоскостное пространство в глине увеличиваются одновременно и одинаково – формируются параллельные моно-, би- и т.д. слои. Согласно данным ДСК, эти органофильные слои



обладают жидкоподобной структурой. При увеличении сорбированного количества ЦТАБ до 2,0 ЕКО формируются «парафиновые» бислои, однако их количество очень мало и после десорбции они исчезают.

Изучена способность глины серии МГ1, содержащей кристаллиты с различной структурой органофильных слоев, интеркалироваться различными веществами. На первой стадии исследовали низкомолекулярные вещества и олигомеры различной полярности. Полярные молекулы (глицерин, ПЭО, МПП, полярные части блок-сополимера ПЭО-ПЭ) проникают в межслоевое пространство ММТ, содержащее неупорядоченные органофильные слои, при более совершенной упаковке молекул модификатора интеркалирование практически не происходит.

Неполярные молекулы гексадекана проникают в ММТ при высоких степенях заполнения поверхности силикатных пластин модификаторами. Значительная интеркаляция олигомерного ПЭ происходит в неупорядоченные органофильные слои (табл. 3), причем, чем больше степень упорядоченности молекулы ПАВ, тем сложнее происходит интеркаляция олигомера.

Таблица. 3. Максимальные значения межпакетных расстояний в наполнителе  $d$  и его относительное увеличение в смеси с интеркалятами  $\Delta d$

Низкомолекулярные вещества / олигомеры	$d$ , нм / $\Delta d$ , нм			
	ММТ	МГ1-0,5 <sup>1</sup>	МГ1-1,0	МГ1-2,0
Глицерин	1,8 / 0,8	3,7 / 1,6	4,1 / 1,3	4,2 / 0,0
ПЭО	1,8 / 0,8	3,9 / 1,8	3,9 / 1,1	4,2 / 0,0
ПЭО/ПЭ	1,8 / 0,8	4,2 / 2,1	4,3 / 1,5	6,9 / 2,7
ОМПП	2,3 / 1,2	Эксофляция силикатных пластин		4,3 / 0,1
Гексадекан	1,0 / 0,0	2,2 / 0,1	2,8 / 0,0	4,1 / 0,0
ОПЭ	1,0 / 0,0	4,1 / 2,0	4,4 / 1,6	4,7 / 0,5

При проникновении олигомерных цепей в межслоевые пространства ММТ их кристаллизация затрудняется, поэтому теплота плавления олигомера меньше в смеси с глиной, чем чистого вещества.

<sup>1</sup> – здесь и далее сорбированное количество модификатора на глине в ЕКО будет отображаться приписыванием соответствующей цифры после цифра глины. Например МГ1-0,5 – сорбированное количество ДОДАБ на ММТ равно 0,5 ЕКО.

Глины серии МГ2, имеющие только горизонтальные органофильные слои, не интеркалируются как полярным глицерином, так и неполярным гексадеканом

Изучена способность полиолефинов к интеркаляции в межслоевое пространство глины, модифицированной различным количеством ПАВ  $1C_{16}3C_1$  и  $2C_{18}2C_1$ . Смешением в расплаве полимеров были получены композиты, содержащие модифицированный ММТ (5% масс). В качестве полимерной матрицы использовали ПЭ различной молекулярной массы, МПП и СКЭПТ

При небольших количествах ЦТАБ (0,25 ЕКО) происходит раздвижение силикатных пластин в глине на  $\sim 0,5$  нм. С увеличением содержания ПАВ до 0,50-1,00 ЕКО молекулы ПЭ1 в межслоевое пространство ММТ не проникают (рис. 5, а).

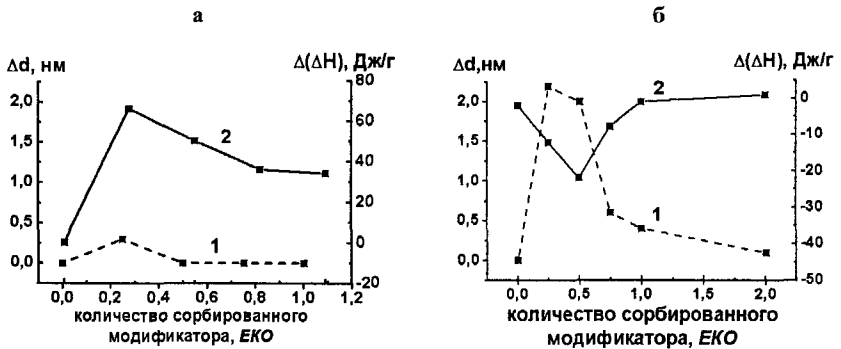


Рис. 5. Зависимости изменений межпакетного расстояния ( $\Delta d$ ) в глине (кривые 1) и энтальпии плавления ( $\Delta(\Delta H)$ ) полимерной матрицы (кривые 2) от сорбированного количества ПАВ: а – ПЭ1+МГ2; б – ПЭ1+МГ1.

В композитах ПЭ1 и глины с модификатором ЦТАБ происходит увеличение энтальпии плавления полимерной матрицы, наиболее значительное с глиной МГ2-0,25: глина выступает в качестве «нуклеатора», способствуя кристаллизации полимера. В глины, модифицированные ДОДАБ в количестве 0,25-0,75 ЕКО, в которых органофильные слои «парафинового» типа жидкоподобные, происходит эффективная интеркаляция молекул ПЭ1. Увеличение расстояния между силикатными слоями достигает  $\sim 2,0$  нм, что

соответствует толщине пяти алифатических цепей (рис 5, б) Интеркаляция ПЭ1 в глину, содержащую ПАВ в количестве 2,0 ЕКО с упорядоченными слоями «парафинового» типа, не происходит.

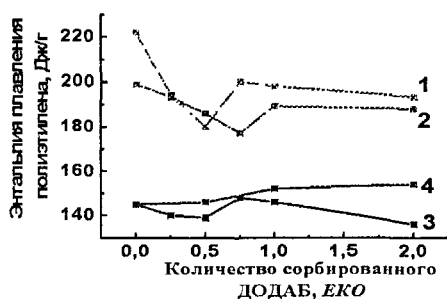


Рис. 6. Теплофизические характеристики композитов на основе модифицированной глины и ПЭ различной молекулярной массы (все данные приведены в пересчете на «чистый» полимер). Кривая 1 – ОПЭ+МГ1, 2 – ПЭ2+МГ1, 3 – ПЭ1+ ДОДАБ, 4 – ПЭ1+ МГ1, 5 – ПЭ3 + МГ1.

Таблица 4. Изменение межпакетных расстояний в наполнителе после его смешения с ПЭ различной молекулярной массы

Наполнитель (5% масс)	Межпакетное расстояние в сухой модифицированной глине, d, нм		Межпакетное расстояние d, нм/ изменение межплоскостного расстояния в глине после смешения в расплаве полиэтилена, Δd, нм		
			ОПЭ	ПЭ1	ПЭ2
	монослои	бислои			
МГ1-0,25	1,7	-	2,5 / 0,8	4,2 / 2,5	3,8 / 2,0
МГ1-0,5	2,1	-	4,1 / 2,0 <sup>1</sup>	3,8 / 1,7	3,9 / 1,8
МГ1-0,75	2,6		4,1 / 1,5 <sup>1</sup>	3,6 / 1,0	3,5 / 0,9
МГ1-1,0	2,1	2,8	3,8 / 1,7, 1,0 <sup>2</sup>	3,4 / 1,3, 0,6 <sup>2</sup>	3,2 / 1,1, 0,4 <sup>2</sup>
МГ1-2,0	-	4,2	4,7 / 0,5	4,2 / 0,0	4,2 / 0,0

В композитах, в которых интеркаляция полимеров отсутствует или незначительна, энтальпия плавления полимерной матрицы близка к энтальпии плавления чистого полимера. Однако, при интеркаляции полимеров (табл 4) наблюдается существенное снижение их энтальпии плавления, связанное с

<sup>1</sup> - остался рефлекс соответствующий исходной модифицированной глине 2 1 нм;

<sup>2</sup> - после смешения вместо двух наблюдается один рефлекс модифицированной глины. Два значения изменения межплоскостного расстояния в глине после смешения в расплаве относятся к монослою и бислою, соответственно

затруднением кристаллизации полимерных цепей в ограниченных пространствах между силикатными пластинами (рис 6)

При увеличении молекулярной массы полимера возрастают энтропийные ограничения для интеркалирования макромолекул в пространство между силикатными пластинами, что приводит к уменьшению изменения энтальпии плавления полимера.

Далее описано формирование органофильных слоев с заданными структурой и свойствами полученных последовательной адсорбцией на глине модификаторов различной структуры с целью повышения интеркаляционной способности ПЭ в межплоскостное пространство глины. Для этого на первой стадии сорбировали ПАВ строения  $1C_{16}3C_1$ , молекулы которого равномерно проникают в межплоскостное пространство глины, но не достаточно раздвигают силикатные слои. После достижения сорбционного равновесия на глину наносили второй модификатор  $2C_{18}2C_1$ , алифатические цепи которого значительно увеличивают межплоскостное расстояние. Большие пространства между силикатными пластинами и незначительное упорядочение молекул ПАВ в адсорбционных слоях облегчают интеркаляцию полимерных цепей в галереи ММГ при смешении ПЭ1 с глинами, модифицированными 0,25 *ЕКО* ЦТАБ и 0,13-1,00 ДОДАБ формируются эксфолиированные НК. Если сорбированное на глине количество ЦТАБ составляет 0,50 *ЕКО*, а ДОДАБ 0,25-0,75 *ЕКО*, то образуются интеркалированные НК, в которых раздвижение силикатных пластин больше, чем в глинах, модифицированных такими же количествами ДОДАБ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что, изменяя состав модификаторов можно регулировать структуру адсорбционных слоев и влиять на способность полиолефиновых молекул интеркалировать в глину.

Механические свойства НК на основе полиэтиленов различной молекулярной массы и глины серии МГ1 приведены в четвертой части главы 3 (табл. 5). Наиболее существенно (на 25-30%) увеличивается модуль упругости и предел текучести интеркалированных композитов.

Таблица 5. Механические свойства нанокомпозитов ПЭ и модифицированных глин серии МГ1

НАПОЛНИТЕЛЬ	Модуль упругости, Е, МПа	Предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Удлинение, %
<b>ПЭ1</b>				
БЕЗ НАПОЛНИТЕЛЯ	485 ± 41	18,0 ± 2,0	23,0 ± 2,0	1010 ± 89
МГ1-0,25	610 ± 14	21,2 ± 0,6	24,1 ± 3,4	900 ± 150
МГ1-0,5	660 ± 30	23,9 ± 0,7	23,4 ± 0,6	960 ± 50
МГ1-0,75	650 ± 23	22,2 ± 0,7	24,2 ± 0,6	910 ± 95
МГ1-1,0	520 ± 11	21,1 ± 0,7	24,2 ± 1,7	920 ± 72
МГ1-2,0	390 ± 18	16,0 ± 0,4	25,0 ± 2,0	1080 ± 65
<b>ПЭ2</b>				
БЕЗ НАПОЛНИТЕЛЯ	520 ± 24	19,0 ± 1,0	27,0 ± 3,0	930 ± 102
МГ1-0,25	550 ± 14	20,0 ± 1,0	27,0 ± 3,0	960 ± 50
МГ1-0,5	650 ± 35	19,0 ± 1,0	27,0 ± 3,0	910 ± 95
МГ1-0,75	630 ± 23	21,0 ± 1,0	31,0 ± 2,0	920 ± 72
МГ1-1,0	530 ± 40	19,0 ± 1,0	28,0 ± 2,0	1080 ± 65
МГ1-2,0	460 ± 35	18,0 ± 1,0	28,0 ± 4,0	960 ± 50

В композитах ПЭ1 с глинами серии МГ2 механические свойства полученных материалов практически не отличаются от свойств полимерной матрицы (табл 6)

Таблица 6. Механические свойства нанокомпозитов ПЭ1 и модифицированных глин серии МГ2

НАПОЛНИТЕЛЬ	Модуль упругости, Е, МПа	Предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Удлинение, %
МГ2-0,25	500 ± 20	18,2 ± 1,0	23,1 ± 2,1	900 ± 80
МГ2-0,5	500 ± 15	18,0 ± 0,3	22,0 ± 2,3	850 ± 90
МГ2-0,75	535 ± 20	18,0 ± 0,6	23,6 ± 2,5	850 ± 86
МГ2-1,0	545 ± 20	17,7 ± 1,0	23,5 ± 2,0	860 ± 80

На основе глин, последовательно модифицированных молекулами ЦТАБ и ДОДАБ, были получены интеркалированные НК, в наполнителе которых расстояние между силикатными пластинами значительно больше, чем в глинах с одним модификатором и эксфолированные. Эксфолированные НК демонстрируют заметное повышение механических

свойств по сравнению со свойствами «чистого» ПЭ1 и нанокompозитами с одним модификатором, адсорбированном на глине (табл. 7). Модуль упругости и предел текучести композитов с глиной, в которой количество сорбированного ДОДАБ составляло 0,50-0,75 ЕКО достигают максимальных значений и возрастают по сравнению с чистым полимером на 30-40%. Также наблюдается увеличение на 20% прочности полученного материала.

*Таблица 7. Механические свойства нанокompозитов ПЭ1 и модифицированных глин, полученных последовательной сорбцией ЦТАБ и различного количества ДОДАБ*

НАПОЛНИТЕЛЬ, ЕКО		Модуль упругости, Е, МПа	Предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Удлинение, %
Количество ЦТАБ	Количество ДОДАБ				
Без наполнителя		485 ± 41	18,0 ± 2,0	23,0 ± 2,0	1010 ± 89
0,25	0,50	670 ± 25	22,2 ± 0,6	23,0 ± 2,6	910 ± 110
	0,75	700 ± 30	23,5 ± 0,5	27,0 ± 2,5	1080 ± 120
0,50	0,25	646 ± 30	20,9 ± 0,5	27,3 ± 2,0	947 ± 66
	0,50	617 ± 22	21,1 ± 0,7	25,6 ± 1,7	890 ± 63

Исследовали влияние степени наполнения полимера ПЭ1 на механические свойства композитов. В качестве наполнителей были выбраны глины состава 0,25 ЕКО ЦТАБ и 0,75 ЕКО ДОДАБ и 0,50 ЕКО ЦТАБ и 0,25 ЕКО ДОДАБ. При содержании их в полимере в количестве 15-20% масс модуль упругости полимерной матрицы возрастал в 1,8-1,9 раза для эксфолированных и в ~1,5 раза для интеркалированных НК. Также увеличивался предел текучести на 20 и 30%, прочность на 15 и 20%, соответственно, у интеркалированных и эксфолированных НК, при сохранении пластичности материалов (разрывное удлинение - не менее 700%)

## Выводы

- 1 Впервые проведено систематическое исследование структуры и свойств адсорбционных слоев, сформированных в межплоскостных пространствах патриевого монтмориллонита при его модификации алкиламмониевыми ПАВ различного строения. Экспериментальные данные в сочетании с результатами компьютерного моделирования позволили идентифицировать структуру адсорбционных слоев по типу упаковки в них алифатических цепей модификаторов в соответствии с современной классификацией
- 2 Разработана методика определения концентрации алкиламмониевых ПАВ в водных растворах, основанная на анализе УФ-спектров. Для этого в раствор вводили специальную краситель-метку, который образует комплексы с исследуемыми ПАВ, имеющие собственный УФ-спектр, по интенсивности в максимуме полосы поглощения которого можно определить истинную концентрацию модификаторов в системе. С использованием этой методики изучены особенности адсорбции некоторых ПАВ на ММТ, были получены изотермы сорбции и десорбции ПАВ из водного раствора.
3. Изучена способность к интеркаляции низкомолекулярных и олигомерных веществ, моделирующих поведение полимеров различной полярности, в глину, имеющую различную структуру органофильных слоев. Впервые показано, что молекулы этих веществ, независимо от их полярности, проникают лишь в межслоевые пространства ММТ, содержащего неупорядоченные адсорбционные слои, тогда как при более совершенной структуре (плотной упаковке молекул модификатора) их интеркаляция практически не наблюдается.
- 4 Изучены особенности кристаллизации ПЭ в присутствии модифицированной глины. Показано, что наличие глины повышает степень кристалличности полимера в эксфолиированных НК и микрокомпозитах, являясь нуклеатором кристаллизации. Органофильные

слои, образованные модификатором ЦТАБ, в большей степени способствуют кристаллизации ПЭ, чем слои, сформированные ДОДАБ. Напротив, интеркаляция полимерных молекул делает кристаллизацию ПЭ невозможной в ограниченных пространствах между силикатными пластинами. Поэтому общая степень кристалличности полимера определяется этими противоположно действующими факторами.

5. Разработан научно обоснованный подход и определена оптимальная структура адсорбционных слоев для получения интеркалированных и эксфолированных НК на основе полиолефинов – полимеров с неполярными макромолекулами. Выбран модификатор и определена его концентрация (0,25-0,75 *ЕКО*), при сорбции которого формируются слои, позволяющие эффективно интеркалировать полиолефины в наполнитель при обычных условиях смешения. Полученные интеркалированные нанокпозиционные материалы при наполнении (5% масс) демонстрируют увеличение модуля упругости на 35%, предела текучести на 25-30% и прочности на 15% по сравнению с аналогичными значениями для исходных полимеров практически без потери пластичности материала.
6. Предложен и апробирован в лабораторной практике новый способ получения адсорбционных органофильных слоев с заданными свойствами методом последовательной адсорбции различных алкиламмониевых модификаторов. Это позволило получить эксфолированные и интеркалированные НК с улучшенными физико-механическими свойствами: модуль упругости увеличивается на 20 и 30%, прочность - на 15 и 20%, соответственно. При наполнении 15-20 масс % модуль упругости композитов возрастает в 1,5-1,9 раз, при этом удлинение материала при разрыве снижается незначительно.



**Список работ, опубликованных по теме диссертации:**

- 1 Герасин В А , Бахов Ф Н , Королев Ю М , Мерекалова Н Д , Fischer Н R , Антипов Е М Структура формирующихся на  $\text{Na}^+$ -монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // Высокомолек соед 2005 Т 47 № 9. С 1635-165.
- 2 Герасин В А , Бахов Ф Н , Мерекалова Н Д , Королев Ю М , Зубова Т Л , Антипов Е М Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом // Инженерно-физический журнал 2005 Т 78. № 5 С 35-40.
- 3 Прохоров К А , Сагитова Е А , Николаева Г Ю , Козлов Д Н , Пашинин П.П., Антипов Е.М., Герасин В.А., Бахов Ф.Н. Межслоевая структура наполнителя для полимер-силикатных нанокмозитов нового поколения / Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение Сб науч. тр.: Твер гос ун-т 2005 Вып 11. С 63-70
- 4 Prokhorov K.A., Sagutova E A., Nikolaeva G.Yu , Kozlov D N., Pashinin P P., Antipov E M., Gerasin V.A., Bakhov F.N., Guseva M.A. Characterization of the structure of modified clay by Raman spectroscopy // Laser Physics Letters 2005 V. 2 N. 6 P. 285-291.
- 5 Sagutova E.A., Nikolaeva G Yu , Prokhorov K A., Kozlov D N , Guseva M.A., Bakhov F N , Gerasin V.A , Barannikov A A. Interlayer structure of clay/dodab nanocomposites revealed by Raman scattering / 12<sup>th</sup> International Laser Physics Workshop (LPHYS'03) Hamburg Germany August 25-29 2003. Book of Abstracts Издательство «Богородский печатник» Р 86
- 6 Сагитова Е А , Прохоров К А , Николаева Г Ю , Козлов Д Н , Гусева М А , Бахов Ф Н , Герасин В А Исследование фазового состава нанокмозитов на основе полимеров и слоевых силикатов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / Труды III международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика-2003» Санкт-Петербург. 20-23 октября 2003. Санкт-Петербургский университет точной механики и оптики С 256-257
7. Герасин В А , Гусева М А , Бахов Ф Н , Каргина О В , Мерекалова Н Д , Антипов Е М. Формирование, структура и свойства органофильных слоев на  $\text{Na}^+$ -ММТ, образованных модификатором ДОДАБ / Научный семинар 30 июня - 5 июля 2003 Сборник трудов «Актуальные проблемы реологии» Барнаул С. 33-35.
8. Герасин В А , Бахов Ф.Н., Антипов Е.М Нанокмозиты на основе полиолефинов Структура и свойства XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии / 21-26 сентября 2003 Казань Тезисы докладов Материалы и нанотехнологии С 93
- 9 Герасин В А , Гусева М А , Бахов Ф Н , Каргина О В , Мерекалова Н Д , Королев Ю М , Шклярук Б Ф , Антипов Е.М Нанокмозиты на основе слоистых силикатов и полиолефинов / Тезисы докладов III Всероссийской

Каргинской конференции «Полимеры – 2004». Москва МГУ им. МВ Ломоносова 27 января - 1 февраля 2004 Т 2 С 66

- 10 Герасин В А , Бахов Ф Н , Королев Ю М , Зубова Т Л , Мерекалова Н.Д , Антипов Е М Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным  $\text{Na}^+$ -монтмориллонитом / 22-ой Симпозиум по Реологии. Валдай. 21-26 июня 2004. Тезисы докладов. С. 36.
11. Ivanyuk A, Gerasin V, Bakhov F, Guseva M, Fischer H, Antipov E Polyolefin/clay nanocomposites Clay modification, *in situ* polymerization, structure of chains intercalated into galleries with confined geometry. Abstracts of Rolduc polymer meeting 2004 «Crossing length scales and disciplines» 27<sup>th</sup>-30<sup>th</sup> June 2004.
12. Chukanova O.M., Panin A.N, Bakhov F.N., Gerasin V.A., Antipov E.M., Bravaya N.M Preparation and Properties of Polyolefin/montmorillonite composites by *in situ* polymerization / Book of Abstracts of European Polymer Congress 2005 Moscow 27<sup>th</sup> June-1<sup>st</sup> July. P 117.
13. Bakhov Fedor, Gerasin Viktor, Zubova Tatyana, Korolev Yuriy, Merekalova Nadezhda, Antipov Evgeny. Adsorption of Surfactants on  $\text{Na}^+$ -MMT, Study of Structure of Organophilic Layers and Their Compatibility with Polyolefins / Book of Abstracts of European Polymer Congress 2005. Moscow. 27<sup>th</sup> June-1<sup>st</sup> July P 150
- 14 Bravaya N.M, Chukanova O.M, Panin A.N, Antipov E.M, Gerasin V.A., Bakhov F.N, Gagieva S.Ch., Bulychev B.M., Belokon' Yu.N. Effective approach for synthesis of immobilized catalysts for olefin polymerization / Book of Abstracts of 2<sup>nd</sup> Blue Sky Conference on Catalytic Olefin Polymerization Sorrento. Italy. 26-29 June, 2005. P. 7,
- 15 Бахов Ф Н , Герасин В А , Королев Ю М , Мерекалова Н Д , Зубова Т Л , Антипов Е М Влияние структуры органофильных слоев поверхностно-активных веществ на совместимость глины с полиэтиленом и механические свойства нанокомпозитов / 23-ий Симпозиум по Реологии, Валдай. 19-24 июня. 2006 г. Тезисы докладов С. 24.

Подп. к печати 30 января 2007 г.  
Объем 2 п л Заказ № 176 Тираж 120 экз

Типография Управления «Реалпроект»  
119526, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 93 корп. 1.  
Тел. 433-12-13

3