

На правах рукописи

Кузнецов Андрей Юрьевич

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ДИСПЕРСНОПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2022

Работа выполнена на кафедре «Наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А. И. Меоса» в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Научный руководитель:

Васильев Михаил Петрович
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет промышленных
технологий и дизайна», член-корреспондент
Академии наук Высшей школы

Официальные оппоненты:

Бритов Владислав Павлович
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)»,
заведующий кафедрой оборудования и
робототехники переработки пластмасс

Арзамасцев Сергей Владимирович
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю. А.»,
профессор кафедры экологии и техносферной
безопасности

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук», г. Санкт-
Петербург

Защита диссертации состоится 14 июня 2022 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 на базе ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 437.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 190068, Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46, <http://www.sutd.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.236.01
кандидат технических наук, доцент

Вагнер Виктория Игоревна

Работа выполнена в добрую память первого научного руководителя диссертации профессора Тамары Алексеевны Ананьевой

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Наличие в источниках централизованного водоснабжения высокотоксичных органических соединений, солей тяжелых металлов, нефтепродуктов, фенолов и других загрязняющих веществ в концентрациях превышающих гигиенические нормативы, при недостаточной «барьерной» способности действующих очистных сооружений создает серьезную опасность для здоровья населения. С учетом больших объемов хозяйственно-бытовых, промышленных и ливневых сточных вод становится ясной перспектива все более широкого распространения сорбционных методов очистки или доочистки стоков, как наиболее эффективных и дешевых. Среди способов получения сорбентов одними из перспективных является метод получения полимерных пористым сорбционно-активных композитов, в том числе с наночастицами в качестве наполнителя. Такие материалы представляют интерес в технике защиты окружающей среды при экологических катастрофах, связанных с загрязнением водоемов, например, нефтепродуктами, радионуклидами, тяжелыми металлами, органическими жидкостями, такими как фенолы, а так же в технологических процессах подготовки компонентов или очистки товарной продукции в микробиологической, медицинской или микроэлектронной промышленности. Кроме того они могут быть рекомендованы для деионизации воды и очистки от дисперсных радиоактивных примесей водного теплоносителя. В настоящее время для этих целей используют ионообменные смолы, оксиды металлов, неорганические сорбенты и угли. Следует отметить, что переход к высоконаполненным пористым композитам или нанокompозитам может увеличить эффективность сорбции на 2-4 порядка в зависимости от степени наполнения и природы наночастиц наполнителя.

Также актуальность обусловлена преимущественным развитием атомной энергетики для выработки электрической и тепловой энергии на блоках большой единичной мощности, а также подводных и ледокольных судах. С развитием сети атомных электростанций все более острой становится проблема защиты окружающей среды от радиоактивных отходов, выделяемых в атмосферу и водный бассейн. Поскольку при делении урана 235 образуется большое количество цезия 137, являющегося одним из основных компонентов сточных вод атомных электростанций, то большое внимание уделяется поглощению именно этого радионуклида.

В связи с этим для разработки новых высокоэффективных сорбентов для радионуклидов необходимо развить теоретические основы и скоординировать их с экспериментальными исследованиями по повышению эффективности извлечения и надежности эксплуатации волокнистых, блочных и пленочных сорбентов для радионуклидов и продуктов коррозии.

В основу этих исследований должны быть положены технические требования, предъявляемые к сорбентам, используемым в фильтрах-накопителях, фильтровальным волокнистым материалам и нанокompозитам, используемым для извлечения радионуклидов из водных сред при нормальных и повышенных температурах. Многообразие объектов, содержащих радионуклиды, требует разработки способов получения сорбционно-активных композиционных материалов, способов кондиционирования и подготовки сорбентов для эксплуатации, а также плавающих полимерных сорбентов, содержащих неорганические сорбционно-активные наночастицы. При этом должна учитываться специфика объектов на атомных станциях или ВПК, являющихся потенциальными загрязнителями окружающей среды радионуклидами.

Работа проводилась в рамках проекта № 2233 «Разработка фундаментальных и прикладных основ получения наноструктурных, полимерных и композиционных материалов со специальными свойствами» в соответствии с государственным заданием (2014 – 2016 годы). Направление диссертационной работы соответствует ряду важных технологий, утвержденных Указом Президента Российской Федерации «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации» от 7 июля 2011г. № 899.

Объекты исследований:

СВМПЭ с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ г/моль, марки «Hostalen-Gur», синтезированный в Германии фирмой «Hoechst»; парафин твердый в качестве растворителя (выпускается по ГОСТ 23683-89). В качестве наполнителей использованы: цеолит Na-A полученный в Тамбовском государственном техническом университете с размером частиц 10 - 100нм; монтмориллонит с размером частиц 10 – 100 нм; феррит стронция

(промышленный) с размером частиц 50–90 нм; магнетит и ферроцианид никеля с размерами частиц 10–100 нм, синтезированные в лаборатории кафедры наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна.

Методы исследований: В работе использованы как гостированные методы исследования свойств наполнителей (влажность, насыпная плотность, объем сорбционного пространства, водопоглощение) и физико-химических свойств пленок, так и методы электронной сканирующей микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JSM 6390, Япония), ИК-Фурье спектроскопии (установка «Equinox-55» фирмы Bruker), реологии (ротационный вискозиметр погружного типа «Полимер ПРЭ-1М»), термогравиметрического и дифференциально-термического анализа (дериватограф С1500, МОМ, Венгрия); для определения сорбции радионуклидов из водной среды использована гамма-спектрометрическая установка с Ge(Li) детектором. магнитные свойства исследовались на миллитеслометре Ф4354/1 и установке УИМХ.

Цель и задачи работы.

Основной целью исследований являлась – разработка физико-химических основ процесса наполнения СВМПЭ микро- и наночастицами различной природы и получение многофункциональных сорбционно-активных композитов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение структуры и свойств исходных и наполненных наночастицами растворов СВМПЭ;
- определение условий формирования высокодисперсной структуры СВМПЭ;
- исследование закономерностей процесса кристаллизации наполненных гелей СВМПЭ;
- разработка технологической схемы получения пленочных материалов на основе СВМПЭ по методу гель-технологии с использованием в качестве растворителя твердого парафина;
- изучение физико-химических свойств наполненных полимерных материалов на основе СВМПЭ. Определение влияния размера, формы, полидисперсности, характера распределения в полимерной матрице наполнителей различной природы на комплекс свойств пленочных ПКМ;
- разработка основ технологии получения пористых композиционных сорбентов для процесса очистки жидких сред от тяжелых и щелочно-земельных металлов с помощью сорбционно-активных КМ на основе СВМПЭ;
- разработка основ процесса получения пористых композиционных сорбентов, содержащих наночастицы, для очистки жидких радиоактивных отходов и технологических вод АЭС и других предприятий ядерного топливного цикла.

Научная новизна:

- исследованы закономерности процессов наполнения СВМПЭ наночастицами различной природы и получения многофункциональных сорбционно-активных композитов;
- впервые показано, что составы СВМПЭ, полученные в расплаве парафина с числом атомов углерода в своей цепи C_{24} – C_{40} (твердый парафин), стабильны и сохраняют свои свойства в течении 6 часов, в отличие от его растворов, получаемых в жидких растворителях;
- выявлены закономерности изменения гидродинамических свойств наполненных составов СВМПЭ от степени наполнения, природы наполнителя, температуры, градиентов скоростей сдвига;
- показана возможность оценки пористости ненаполненных пленок методом ИК-Фурье-спектроскопии. Данные подтверждены методом электронной микроскопии и результатами гидростатических исследований;
- показано, что степень наполнения и природа наполнителя практически не влияют на магнитную индукцию и коэрцитивную силу наполненных ферритом стронция и ферроцианидом никеля ксерогелей СВМПЭ, пористая структура их не вызывает внутреннего размагничивания наполнителя.

Практическая значимость и реализация результатов работы:

- разработаны способы получения сорбционно-активных пленочных материалов на основе СВМПЭ с монтмориллонитом, цеолитом Na-A, ферроцианидом никеля, магнетитом и ферритом стронция;
- на основании проведенных исследований получены пленочные ксерогели, содержащие 70% монтмориллонита или цеолита Na-A, которые рекомендованы для извлечения щелочных и щелочно-земельных металлов в процессе водоподготовки, снижения жесткости воды;
- по результатам исследования сорбционной способности наполненных пленок к радионуклидам, показано, что полученные пленочные материалы, наполненные ферритом стронция, монтмориллонитом и

цеолитом сорбируют ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y на порядок выше чем смола КУ-2-8, а композиты, наполненные ферроцианидом никеля на 4 порядка. Такие композиты могут быть рекомендованы как для очистки радиоактивных водных сред в емкостях хранения жидких радиоактивных отходов, так и в процессе эксплуатации энергетических установок.

– Апробация технологических режимов получения наполненных ксерогелей проведена на ООО «НПО «Промхиминжиниринг». Имеется акт наработки опытных партий.

Техническая новизна работы подтверждена патентом на изобретение, представленным в перечне публикаций.

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных данных, полученных с использованием современных методов и оборудования; сопоставимостью и соответствием данным экспериментально теоретического характера других авторов; а так же широкой апробацией на всероссийских и международных семинарах и конференциях.

Теоретическая значимость работы состоит в развитии представлений о направленном регулировании свойств наполненных ксерогелей СВМПЭ. Кроме того, представленные в работе материалы имеют методическую ценность. На их основе сформированы и опубликованы методические указания для магистров по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», профиль «Технология получения полимерных композиционных и наноконпозиционных материалов».

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на 5 конференциях. Апробация технологических режимов получения наполненных ксерогелей проведена на ООО «НПО «Промхиминжиниринг». Имеется акт наработки опытных партий.

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликованы 29 печатных работы, из них 7 – в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ, 5 – в изданиях, входящих в базу данных SCOPUS, 1 – патент на изобретение, 20 – в сборниках научных трудов и материалах конференций, 1 методические указания.

Личный вклад автора. На всех этапах выполнения работы автор совместно с научным руководителем принимал личное участие в разработке стратегии исследования, постановке целей и задач работы, планировании и выполнении экспериментов, обсуждении полученных результатов и формулировании выводов, подготовке статей и устных докладов.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, трех разделов, выводов, списка литературы, двух приложений, изложена на 178 страницах, содержит, 44 рисунка, 15 таблиц. Список литературы включает 93 библиографических наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении дана краткая характеристика диссертационной работы, указаны её актуальность, научная новизна и практическая значимость.

Раздел 1. Аналитический обзор литературы

Проведен научно-технический анализ источников информации по теме диссертации.

Вводя в полимер разные наполнители можно в значительной степени изменять морфологию, механические, сорбционные и другие свойства. Однако, получить высоконаполненный ПКМ с равномерным распределением частиц и развитой системой пор прессованием, спеканием или напылением зачастую невозможно. Но метод гель технологии, при использовании длинных макромолекул сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), которые могут удерживать плотные частицы наполнителя и формируют систему пор при удалении растворителя позволяет получать высоконаполненные ксерогели с достаточно равномерным распределением частиц и капиллярно-пористой структурой матрицы, в которых реализуются свойства как полимера, так и наполнителя. При реализации гель-технологии важную роль играет молекулярная масса исходного полимера, температурно-временные параметры, применяемый растворитель, природа наполнителя и степень наполнения. Матрица СВМПЭ отличается от других полимерных матриц возможностью получения мезо- и макро- пористых структур с высокой удельной поверхностью. Проблема по созданию пористых материалов заключается не в создании пористых тел вообще, а в создании структуры, обеспечивающей капиллярное течение жидкостей или газов, что возможно при наличии пор, соединенных в систему сквозными капиллярами. Специфическое строение студня благоприятно для преобразования его в пористые одно-, дву- или трехмерные изделия, если с помощью технологических приемов удалить низкомолекулярную фазу системы, сохранив при этом первоначальный объем студня и организовав соединение пор.

На основе аналитического обзора сформулированы цель и задачи работы.

Раздел 2. Характеристика объектов и методов исследования

Описаны объекты и методы исследований.

Раздел 3. Экспериментальная часть

3.1 Исследование особенностей процесса получения наполненных гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Получение гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена может быть затруднено, так как из-за высокой молекулярной массы, сложной надмолекулярной структуры, состоящей из большого количества кристаллов, связанных длинными запутанными цепями, он довольно трудно растворяется. Кроме того при набухании частиц СВМПЭ происходит их ассоциация в крупные агрегаты. Поэтому важен выбор растворителя и концентрации полимера.

При выборе растворителя для получения растворов полимера необходимо учитывать такой фактор, как термодинамическое качество растворителя, т.е. его сродство к полимеру. Используемый растворитель влияет на плотность флуктуационной сетки, количество зацеплений, тем самым на степень кристалличности образующегося геля, так как наиболее существенные изменения длины выпрямленных сегментов цепей СВМПЭ определяются природой растворителя. Эти различия обусловлены степенью удаленности температуры кипения от температуры кристаллизации, при которой формируется гель-сетка. При использовании летучих растворителей в дальнейшем при формировании пленки происходит быстрое испарение растворителя с поверхности пленки, что может привести к большой дефектности получаемого материала. Использование малолетучих растворителей позволяет получить более равномерные и однородные по структуре пленки, однако при этом необходима еще одна стадия – удаление растворителя.

Использование в качестве растворителя парафина, который представляет собой смесь предельных углеводородов с числом атомов углерода в цепи $C_{24}-C_{40}$ (твердый парафин), имеет ряд преимуществ. Прежде всего, это объясняется тем, что при понижении температуры раствора полимера и переходе его в гель-состояние парафин кристаллизуется. Это препятствует возможному дальнейшему процессу усадки гель-пленки и синерезису. Кроме того, следует отметить, что парафин - это вещество без запаха, не содержит вредных патогенных, канцерогенных и мутагенных соединений, имеет высокую температуру кипения по сравнению с другими органическими растворителями, что является преимуществом при получении растворов СВМПЭ. Парафин в расплавленном состоянии хорошо смешивается со многими веществами, образуя при этом истинные молекулярные растворы, которые хорошо совмещаются с наполнителями, а после удаления растворителя получается достаточно прочная пористая структура, что позволяет использовать полученные материалы в качестве сорбентов. Кроме того, результаты исследований показывают, что для получения высоконаполненных материалов на основе СВМПЭ наиболее эффективно использование термодинамически менее активных растворителей по отношению к полимеру. Кроме того, растворы СВМПЭ полученные в твердом парафине стабильны и не разрушаются по крайней мере в течение 6 часов, в отличие от растворов, получаемых в жидких растворителях. Стабильность растворов определили по изменению вязкости (таблица 1). Растворение СВМПЭ проводили в две стадии. Первая стадия - набухание полимера начинается при 80 °С, после того как расплавится парафин. Для предотвращения слипания частиц СВМПЭ в плотные агрегаты, которые в дальнейшем не удастся диспергировать, набухание осуществляли при интенсивном перемешивании смеси порошка СВМПЭ и парафина при скорости подъема температуры 2,7 °С/мин до температуры 140 °С. При температуре 120-140 °С процесс набухания переходит в растворение. На второй стадии перемешивание прекращали и температуру поднимали до 160°С и в течение 10 мин добивались гомогенности раствора. Увеличение температуры могло привести к разрушению полимера.

Таблица 1. Изменение вязкости растворов сверхвысокомолекулярного полиэтилена в различных растворителях в зависимости от времени их сохранения

Тип растворителя	Вязкость смесей, (Па*с) после выдержки в течение, час		
	1	3	6
2 % раствор СВМПЭ в твердом парафине	4,3±0,1	4,3±0,1	4,3±0,1
2 % раствор СВМПЭ в жидком парафине	3,8±0,1	3,6±0,1	2,9±0,1
2 % раствор СВМПЭ в декалине	5,6±0,1	5,4±0,1	4,2±0,1

Вязкость 2 % растворов СВМПЭ в твердом парафине не изменяется, что говорит о стабильности растворов, в отличие от вязкости растворов СВМПЭ в жидком парафине и декалине, которая уменьшается с увеличением времени выдержки. Это может свидетельствовать о начале термоокислительной деструкции полимера. Поэтому для наполнения выбраны 2 % растворы сверхвысокомолекулярного полиэтилена в твердом парафине.

3.2. Исследование влияния природы и содержания наполнителей на реологические свойства наполненных гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена

В разделе приведены результаты исследований особенностей получения наполненных гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена и влияния наночастиц на реологию растворов СВМПЭ

На процессы формирования и свойства наполненного материала влияют такие физико-химические факторы, как химическая природа полимера и наполнителя, фазовое и физическое состояние полимера, адгезия полимера к поверхности наполнителя, условия формирования наполненного материала из раствора, характер поверхности наполнителя и др.

В качестве наполнителей использовали алюмосиликаты сферической (цеолит Na-A) и чешуйчатой (монтмориллонит) формы, а так же магнитные порошки феррита стронция и ферроцианида никеля с размером частиц до 100 нм. Концентрацию наполнителей варьировали в интервале от 10 до 90 %.

Результаты исследований вязкости растворов СВМПЭ содержащих 0, 10, 50, 70, 90 % (масс.) наполнителя представлены на рисунках 1а и 1б, из которого видно, что в сдвиговом режиме деформирования как для ненаполненного, так и для наполненных растворов СВМПЭ наблюдается уменьшение вязкости с увеличением скорости сдвига. Характер кривых течения наполненных систем СВМПЭ не отличается от кривой течения ненаполненного раствора полимера.

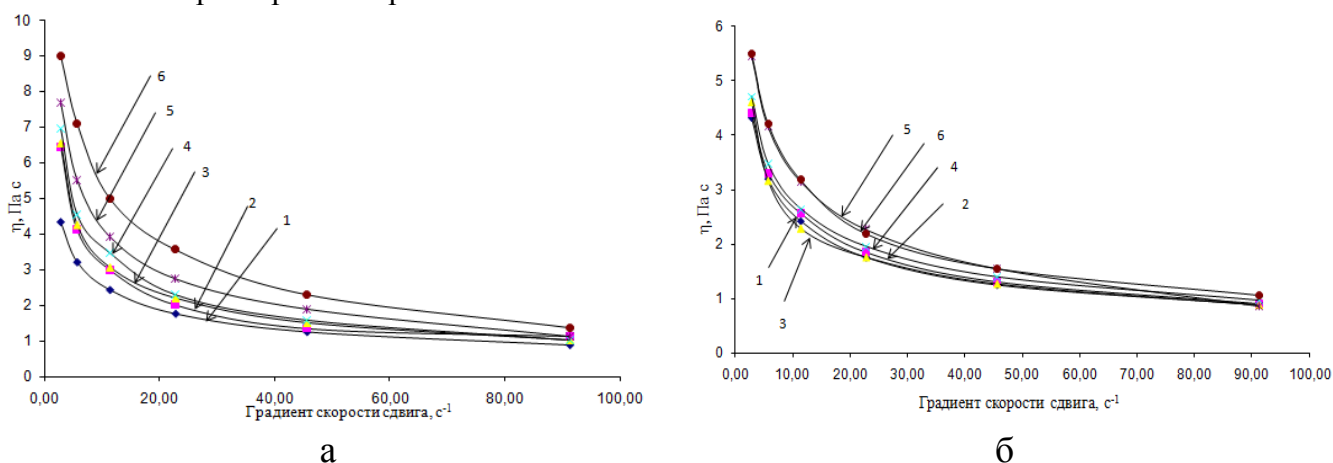


Рисунок 1. Зависимость динамической вязкости 2 % растворов СВМПЭ наполненных при 160 °С от градиента скорости сдвига и от концентрации наполнителя: а: 1 – ненаполненный; 2 – степень наполнения монтмориллонитом 10 % (масс.); 3 – степень наполнения монтмориллонитом 30 % (масс.); 4 – степень наполнения монтмориллонитом 50 % (масс.); 5 – степень наполнения монтмориллонитом 70 % (масс.); 6 – степень наполнения монтмориллонитом 90 % (масс.); б: 1 – ненаполненный; 2 – степень наполнения цеолитом Na-A 10 % (масс.); 3 – степень наполнения цеолитом Na-A 30 % (масс.); 4 – степень наполнения цеолитом Na-A 50 % (масс.); 5 – степень наполнения цеолитом Na-A 70 % (масс.); 6 – степень наполнения цеолитом Na-A 90 % (масс.);

Характер зависимостей соответствует общим представлениям о растворах полимеров как о неньютоновских жидкостях, вязкость которых является функцией напряжения и градиента скорости сдвига. При больших скоростях сдвига изменения, происходящие в структуре раствора под действием сдвиговых нагрузок велики и не восстанавливаются под действием теплового движения. Они выражаются в разрушении имеющейся сетки молекулярных зацеплений и возникновении новых структурных образований. В этом случае целесообразно уменьшение механического воздействия на систему, что предотвратит разрушение ассоциатов, сопровождающееся разрушением структурных образований и снижением вязкости. Таким образом, динамическое воздействие, может быть не только фактором, обеспечивающим гомогенизацию полимерной смеси, но и фактором, определяющим характер структуры получаемой системы.

При малых скоростях сдвига введение наполнителя вызывает возрастание вязкости растворов СВМПЭ. При этом существенное влияние оказывает природа наночастиц; вязкость растворов, содержащих чешуйки монтмориллонита, способного к образованию собственных слоистых структур в вязком растворе полимера ниже,

чем у растворов содержащих сферические структуры цеолита Na-A. При увеличении степени наполнения свыше 10 % наблюдается некоторое увеличение вязкости, как при наполнении монтмориллонитом, так и цеолитом. С ростом сдвиговых напряжений происходит разрушение вторичных структур, образованных взаимодействием наполнителя и СВМПЭ, что ведет к снижению вязкости растворов. Возможно, так же, что часть поверхности наполнителя исключается из взаимодействия с полимером и не участвует в образовании дополнительной сетки. Кроме того, частицы наполнителя могут образовывать структуры, для которых характерно наличие тонких остаточных прослоек жидкой среды в местах контакта между частицами. Эти прослойки, снижая прочность наполненной системы, обеспечивают ее способность к пластическим деформациям – пластическому течению без значительного разрушения. Увеличение скорости сдвига приближает вязкость высоконаполненных растворов к вязкости ненаполненного раствора. При этом структурная сетка частиц наполнителя разрушается и наполнитель начинает вести себя как инертный; течение осуществляется по тому же механизму, что и для ненаполненных растворов полимера.

Исследования реологических свойств наполненных магнитными частицами (ферритом стронция (рисунок 2), магнетитом и ферроцианидом никеля (полученные зависимости носят тот же характер, как и на рисунке 2)) растворов СВМПЭ в парафине показали, что при больших напряжениях и скоростях сдвига структурные изменения, происходящие в растворе, велики и не восстанавливаются под действием теплового движения. Несмотря на взаимодействие магнитных частиц, при больших значениях градиента скорости сдвига структурная сетка частиц наполнителя разрушается и частицы наполнителя не взаимодействуют друг с другом, течение наполненного раствора, как и в случае наполнения цеолитом Na-A и монтмориллонитом (рисунок 1) осуществляется по тому же механизму, что и для ненаполненных растворов полимера. Кроме того, при высоких скоростях сдвига наблюдается ориентирующее влияние напряжения на систему, выражающееся в равномерном распределении наночастиц наполнителя в растворе СВМПЭ.

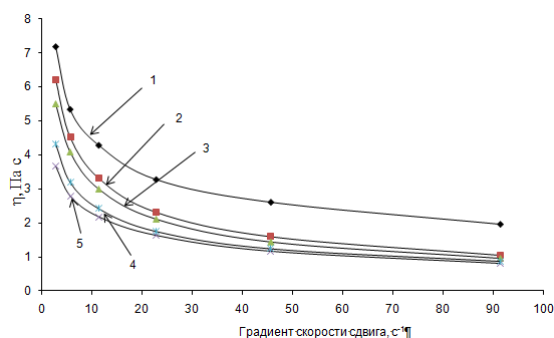


Рисунок 2 – Зависимость динамической вязкости 2 % растворов СВМПЭ наполненных при 160 °С от градиента скорости сдвига и от концентрации наполнителя: 1 – степень наполнения ферритом стронция 10 %; 2 – степень наполнения ферритом стронция 30 % (масс.); 3 - степень наполнения ферритом стронция 50 % (масс.); 4 - степень наполнения ферритом стронция 70 % (масс.); 5 - ненаполненный

Реологические свойства растворов, содержащих свыше 10% наполнителя, показали возможность получения наполненные ксерогель-пленки СВМПЭ. Формование пленок производилось на металлический столик, нагретый до 160 °С, скорость охлаждения – 2,7 °С/мин. Затем с целью удаления растворителя, полученные пленочные материалы подвергались экстракции н-гептаном в аппарате Сокслета при 70 – 75 °С, при этом пленки закреплялись в рамки для предотвращения усадки. Экстрагированные пленки сушили в рамках при комнатной температуре до постоянной массы. После удаления растворителя пленки освобождали от рамок. По данной технологии получены наполненные ксерогели наполненные цеолитом Na-A, монтмориллонитом, ферритом стронция, магнетитом и ферроцианидом никеля с содержанием наполнителей от 10 до 90 % масс.

3.3 Исследование пористой структуры и теплофизических характеристик наполненных ксерогелей на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Приведены результаты исследований пористой структуры пленок методом ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 3), электронной микроскопии и изучения влияния природы наполнителя и степени наполнения на пористость композиционных материалов.

Большие возможности в изучении пористой структуры пленок ксерогелей имеет метод ИК-спектроскопии, с помощью которого можно оценивать общую пористость образца и средний диаметр пор в микронном диапазоне. Кроме того, с помощью этого метода можно исследовать влияние наполнителя на формирование пористой структуры ксерогеля.

Для оценки общей пористости образца в ИК-спектре полимера выбирали интенсивную и слабо зависящую от структурных изменений полосу поглощения. Для полиэтилена полоса поглощения маятниковых колебаний $\gamma_R(\text{CH}_2)$ на частоте 730 см^{-1} . Максимальный размер пор определяли по частоте (по волновому числу ν_m), при которой ИК-спектр выходит на насыщение, то есть рассеивающие области перестают оказывать влияние на ИК-спектр. Величину волнового числа и соответствующее ему значение длины волны, которое и определяет размер пор, находили при уровне пропускания $T=50\%$.

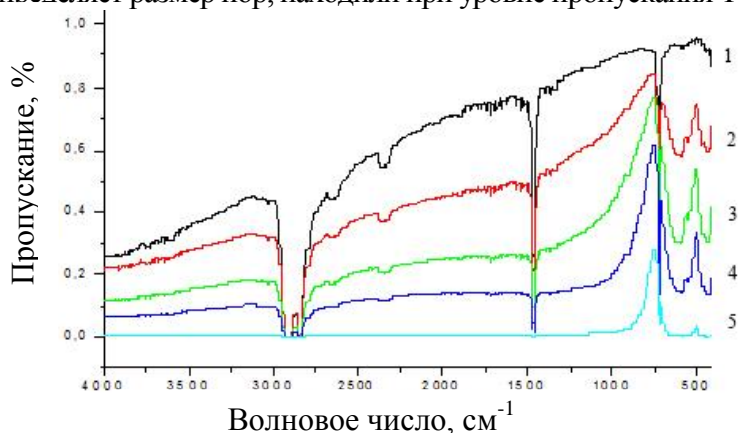


Рисунок 3 – Зависимость пропускания от волнового числа пленок (1, 2, 3, 4, 5) с различной степенью наполнения ферритом стронция (0, 10, 30, 50, 70 % масс соответственно)

Исследуя характер рассеяния и его влияние на ИК-спектр пленок, определяли такие характеристики, как средний диаметр пор и их распределение по размерам. Точка «перегиба» в ИК-спектре пористого материала, как правило, соответствует среднему диаметру пор. Для нахождения функции распределения рассеивающих агентов (пор или частиц наполнителя) по размерам записывали ИК-спектры монолитной пленки СВМПЭ и наполненной пленки такой же толщины. Затем, вычитая из ИК-спектра монолитного образца ИК-спектр пористого, получали разностный ИК-спектр, показывающий, как изменяется величина рассеяния (S) в зависимости от длины волны (L). Дифференцируя разностный спектр по длинам волн, получали кривые распределения рассеивающих агентов (пор и частиц наполнителя) по размерам для исследуемых пленок. Полученные кривые для пленок, наполненных ферритом стронция, отображены на рисунке 4 (аналогично были получены кривые для пленок с другими наполнителями). Из рисунка 4 видно, что с ростом степени наполнения средний диаметр рассеивающих частиц увеличивается, а распределение пор и частиц наполнителя по размерам становится существенно шире.

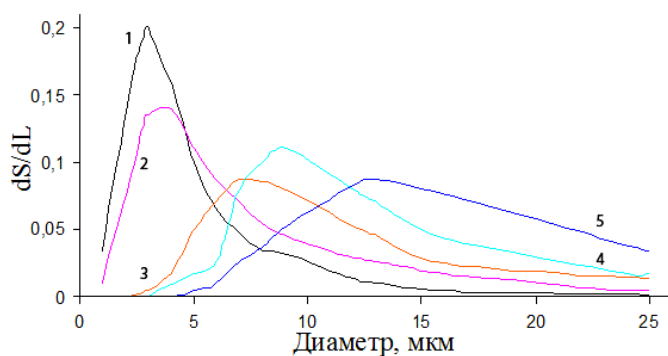


Рисунок 4 – Распределение рассеивающих агентов (пор и частиц наполнителя) по размерам для пленок ксерогеля СВМПЭ с различными степенями наполнения ферритом стронция (степень наполнения 0, 10, 30, 50, 70 % масс для пленок 1, 2, 3, 4, 5, соответственно)

На рисунке 5 представлены зависимости коэффициентов экстинкции (поглощения), рассчитанных из ИК-спектров, от содержания наполнителя в ксерогель-пленках.

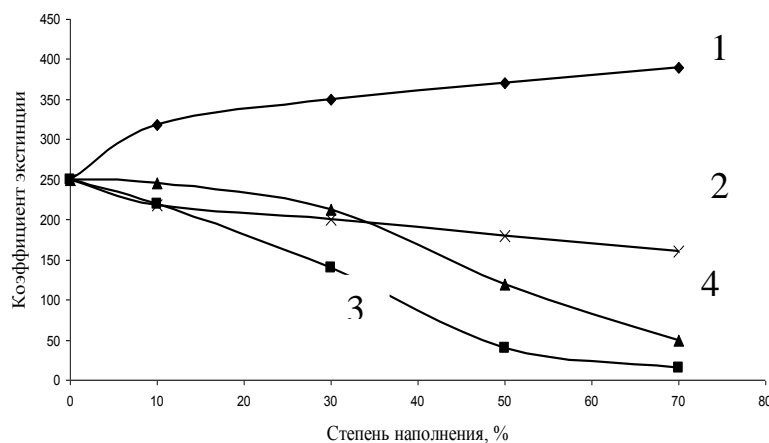


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента экстинкции пленок от природы наполнителя и степени их наполнения: 1 – наполнитель феррит стронция; 2 – наполнитель ферроцианид никеля; 3 – наполнитель монтмориллонит; 4 – наполнитель цеолит Na-A

Так как коэффициент экстинкции, являющейся мерой общей пористости образцов и обратно пропорционален пористости, то исходя из данных, представленных на рисунке 5 можно оценить общую пористость образцов в зависимости от выбранного наполнителя и степени наполнения.

Анализ кривых показал, что с увеличением степени наполнения общая пористость (кроме пленок, наполненных ферритом стронция) возрастает, что связано, по-видимому, с дефектностью, возникающей в процессе кристаллизации полимера. На процесс кристаллизации полимера в присутствии наполнителя влияют два фактора: взаимодействие СВМПЭ с наполнителем, вызывающее возникновение на поверхности раздела полимер-наполнитель адсорбированных участков цепей, способствующих началу кристаллизации, а также само присутствие наполнителя, ограничивающего конформационные перегруппировки СВМПЭ.

При наполнении ферроцианидом никеля, цеолитом и монтмориллонитом (кривые 2, 3 и 4) при малом содержании наполнителя происходит более быстрая и однородная кристаллизация с уменьшением размера сферолитов и может наблюдаться наиболее высокая степень упорядочения структуры полимера. Причина упорядочения структуры заключается в том, что процесс кристаллизации в этом случае протекает при меньшей вязкости наполненного раствора СВМПЭ, вследствие чего подвижность макромолекул полимера возрастает. Увеличение степени наполнения приводит к образованию более пористой структуры, обусловленной тем, что в системе появляется избыточное количество твердой фазы, которая препятствует подвижности макромолекул полимера у поверхности наполнителя и подавляет процесс кристаллизации. В случае наполнения пленок ферритом стронция из графика видно, что с увеличением степени наполнения (кривая 1) объемная пористость снижается. По-видимому, наноразмер частиц феррита стронция и его магнитные свойства способствуют образованию собственной структуры наполнителя, оказывая ориентирующее действие на полимерные пленки СВМПЭ.

Введение гидрофильных наполнителей приводит к образованию ксерогель-пленок с более пористой структурой. Пленки, наполненные цеолитом, характеризуются чуть меньшей пористостью, чем пленки наполненные монтмориллонитом. Это может быть связано с изменениями структуры СВМПЭ, формирование которой зависит от условий кристаллизации. Кроме того совмещение веществ разной природы, а именно гидрофобной матрицы и гидрофильного наполнителя также влияет на пористость образцов. Причем это совмещение приносит в композиционный материал только положительные качества: наполнитель подавляет кристаллизацию СВМПЭ, увеличивает пористость матрицы в КМ и тем самым повышается сорбционная активность материала.

Кроме того, провели анализ поверхности полимерных пленок методом электронной микроскопии (рисунок 6). Показано, что с ростом степени наполнения частицы наполнителя образуют агрегаты все больших размеров. По фотографиям, сделанным при помощи электронного микроскопа, рассчитана пористость пленок с разными степенями наполнения. Наибольшей пористостью, 78 % наблюдается у пленок, наполненных 70 % монтмориллонита. Полученные данные подтверждают ранее описанные исследования.

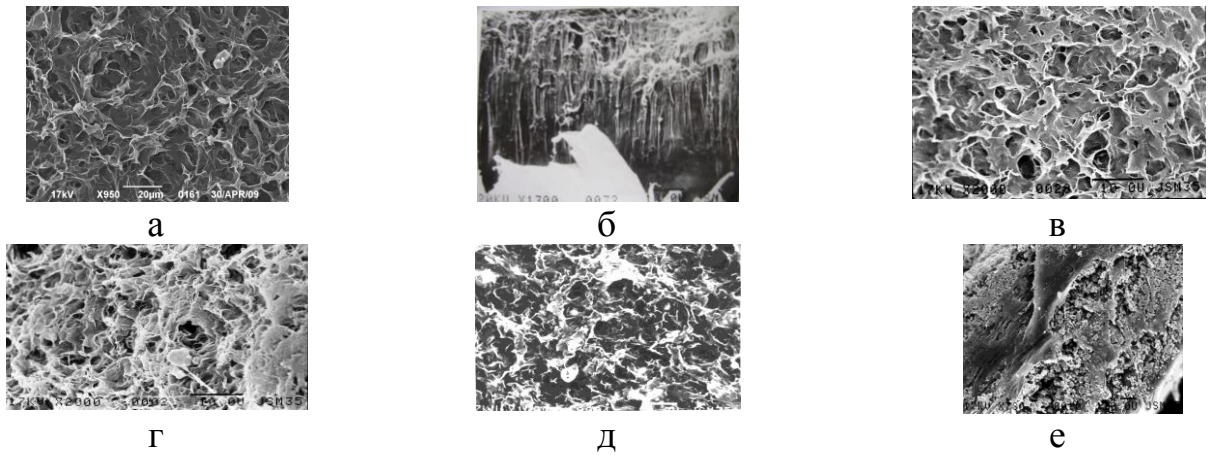


Рисунок 6 – Фотографии пленочных ксерогелей СВМПЭ наполненных различными наполнителями, сделанные на электронном микроскопе: а. – ненаполненная пленка; б. – поперечный срез; в. - наполнитель цеолит Na-A, степень наполнения 50 % масс; г. - наполнитель цеолит Na-A, степень наполнения 70 % масс; д. - наполнитель монтмориллонит, степень наполнения 70 % масс; е. - наполнитель феррит стронция, степень наполнения 70 % масс;

На примере феррита стронция проведены термические исследования полученных пленок (рисунок 7)

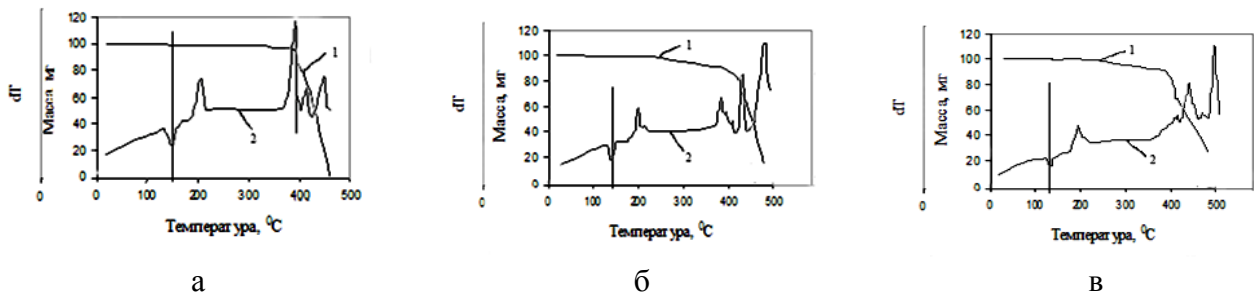


Рисунок 7 – Кривые ТГ (1) и ДТА (2) при нагревании пленок СВМПЭ, наполненных ферритом стронция: а. - ненаполненной ксерогель-пленки, б. - степень наполнения 30 %, в. - степень наполнения 50 %

Проведенные исследования показали, что введение феррита стронция способствует увеличению термостойкости полученных пленочных материалов. Влияние других наполнителей на термостойкость композиционных материалов идентично.

3.4 Изучение сорбционных свойств полученных нанокompозитов

Исследования сорбционных свойств пленочных материалов по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам проводилось на пленках, наполненных цеолитом и монтмориллонитом с содержанием наполнителя от 10 до 70 % (рисунок 8).

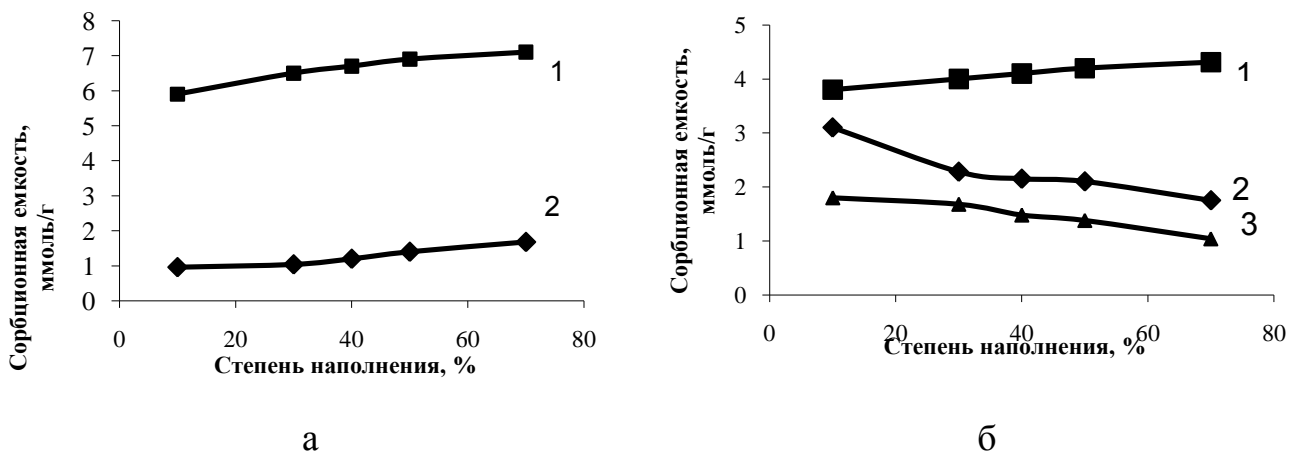


Рисунок 8 – Влияние степени наполнения монтмориллонитом на сорбционную емкость пленок: а: 1 – по иону K^+ ; 2 – по иону Na^+ ; 3 – по иону Ba^{2+} ; б: 1 – по иону Mg^{2+} ; 2 – по иону Ca^{2+} ; 3 – по иону Ca^{2+}

Из рисунка 8 видно, что с увеличением степени наполнения сорбционная емкость увеличивается незначительно. При сорбции наблюдается соблюдение правила лиотропных рядов: при одинаковых зарядах

адсорбционная способность больше у тех ионов, радиус которых в гидратированном состоянии меньше. Этим, по-видимому, и объясняются высокие значения сорбции K^+ , имеющего самый большой ионный радиус и как следствие, самый маленький радиус гидратированного иона.

Для сравнения эффективности сорбентов, сорбционную емкость исследовали также на природном минерале бентоните, содержащим 70 % монтмориллонита, данные приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние природы сорбируемого катиона на величину сорбции

Показатель	Катион				
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
Ионный радиус, нм	0,098	0,13	0,089	0,104	0,135
Радиус гидратированного катиона, нм, (по Дженни)	0,79	0,53	1,08	0,96	0,67
СОЕ пленок, содержащих 70% монтмориллонита, ммоль/г	1,68	7,10	1,65	1,16	4,20
СОЕ природного глинистого минерала бентонита, содержащего 70% монтмориллонита, ммоль/г	1,40	5,40	0,25	0,35	1,85
СОЕ монтмориллонита, ммоль/г	2,01	8,12	2,10	1,54	5,03

Видно, что пленки, наполненные 70 % монтмориллонита являются более эффективными сорбентами, чем природный бентонит. На основании проведенных исследований полученные пленочные материалы с содержанием монтмориллонита 70% могут быть рекомендованы для извлечения щелочных и щелочно-земельных металлов, то есть в процессе водоподготовки, снижения жесткости воды.

В данной работе был определен общий адсорбционный объем цеолита и пленочных композиционных материалов, а также структура пор и их количество. На рисунке 9 приведены кривые по измерению объема адсорбционного пространства в зависимости от степени наполнения композиционного материала.

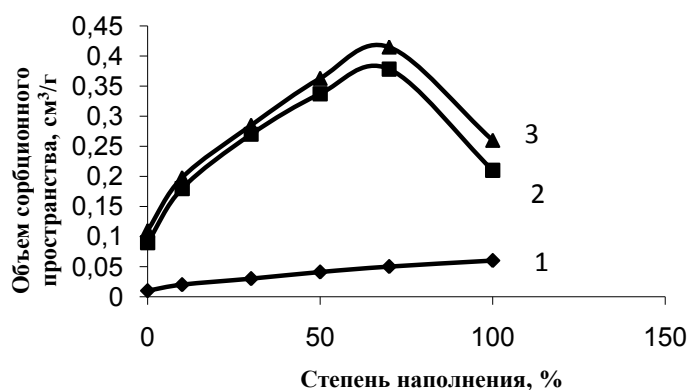


Рисунок 9 – Зависимость адсорбционного пространства ксерогелей от степени наполнения цеолитом: 1 – объем микропор; 2 – объем мезопор; 3 – общий объем пор

Результаты исследований, представленные на рисунке 9, показывают, что в исследуемом цеолите и пленках преобладает количество мезопор и особенно больше их наблюдается в пленочных образцах. В ненаполненных образцах СВМПЭ объем адсорбционного пространства микропор составляет $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, что значительно меньше, чем в чистом порошке цеолита Na-A $0,06 \text{ см}^3/\text{г}$, при этом объем адсорбционного пространства мезопор незначительно отличается у ненаполненной пленки и порошка цеолита. Увеличение адсорбционного пространства мезопор наблюдается у пленок СВМПЭ со степенью наполнения цеолитом 30; 50 и 70 %.

Это говорит о том, что за счет добавления наполнителя в структуру полимера происходит образование, в основном, мезопор. Наполнитель, проникая в структуру СВМПЭ, растаскивает крупные макромолекулы, взаимодействует с ними силами Ван-дер-Ваальса и уменьшает их взаимодействие между собой, за счет этого происходит увеличение размера и/или количества пор и появление большего количества мезопор. Увеличение степени наполнения, по видимому, подавляет кристаллизацию полимера, в результате чего образуется более аморфная структура, облегчающая доступ к гидрофильному наполнителю. В полимерном композиционном материале со степенью наполнения цеолитом 30% объем адсорбционного пространства микропор равен $0,026 \text{ см}^3/\text{г}$, а со степенью наполнения 70% – $0,043 \text{ см}^3/\text{г}$, что в два раза выше. Это говорит о том, что увеличение количества микропор зависит от увеличения количества цеолита, который в структуре имеет большее количество микропор.

Проведено исследование сорбции щелочно-земельных металлов в ряду Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} на пленочных материалах, содержащих 70 % цеолита Na-A (таблица 4). В таблице 4 показано, что сорбция указанных катионов на цеолите Na-A возрастает с уменьшением радиуса гидратированного иона, что также согласуется с правилом лиотропных рядов.

Таблица 4 – Влияние природы катиона на сорбционную способность цеолитов и наполненных пленок

Образец	Сорбционная емкость, ммоль/г		
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Ba^{2+}
Цеолит Na-A	1,05	1,50	1,50
СВМПЭ+70% цеолита Na-A	1,35	1,69	1,80

На основании проведенных исследований полученные пленочные материалы с содержанием цеолита Na-A 70% рекомендованы для извлечения щелочных и щелочно-земельных металлов в процессе водоподготовки, снижения жесткости воды.

3.5 Изучение сорбционной способности плёночных композиционных материалов по отношению к радионуклидам

Исследования сорбционных свойств пленочных материалов по отношению к радионуклидам проводилось на пленках, наполненных цеолитом, монтмориллонитом, ферритом стронция, ферроцианидом никеля, ионообменными волокнами «копан» с содержанием наполнителя от 10 до 70 %. При исследовании обнаружена высокая селективность сорбента, содержащего наночастицы ферроцианида никеля, к радионуклидам цезия, иттрия и стронция. Результаты представлены в таблице 5.

Кроме того, выявлено, что эффективность сорбентов не снижается при очистке водной среды с высоким содержанием солевого фона (до 200 г/л NaCl).

Таблица 5 – Влияние вида сорбента на коэффициент распределения радионуклидов

Сорбент	Величина, см ³ /г		
	Cs ¹³⁷	Sr ⁹⁰	Y ⁹⁰
СВМПЭ-50% цеолита Na-A	$2,7 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^2$	$5,8 \cdot 10^2$
СВМПЭ-50% монтмориллонита	$1,9 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^1$	$6,5 \cdot 10^1$
СВМПЭ-50% ферроцианида никеля	$4,9 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$
СВМПЭ-50% феррита стронция	$4,1 \cdot 10^2$	$4,3 \cdot 10^2$	$4,3 \cdot 10^2$
СВМПЭ-50 % ионообменного волокна	$2,6 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^2$	-
КУ-2-8 в натриевой форме (аналог)	$8,3 \cdot 10^1$	$8,6 \cdot 10^1$	$8,6 \cdot 10^1$

Из таблицы 5 следует, что сорбент на основе СВМПЭ со степенью наполнения ферроцианидом никеля 50% имеет лучшие показатели коэффициента распределения радионуклидов для всех исследованных радионуклидов.

Кроме того магнетит, феррит стронция и ферроцианид никеля обладают магнитными свойствами, что может облегчить процесс извлечения отработанных сорбентов на различных стадиях очистки и контроля теплоносителя. Пленочные сорбенты могут найти применение в ВПК для очистки водных бассейнов от радионуклидов, покрывая зараженные поверхности и препятствуя испарению зараженной воды.

3.6 Изучение магнитных свойств ксерогелей, наполненных магнитными частицами

Исследованы наполненные ксерогели, содержащие от 10 до 70 % масс. феррита стронция, магнетита и ферроцианида никеля. При малом содержании магнитного наполнителя (до 30 %) полимерные магнитные материалы имеют низкую магнитную проницаемость. Это объясняется тем, что наличие любого полимера в магнитном материале создает немагнитные полимерные прослойки между частицами феррита и вызывает значительное внутреннее размагничивание. Поэтому исследовали магнитные свойства на пленках с высокими степенями наполнения, а именно с 30 до 70%. Исследования показали, что увеличение содержания частиц наполнителя от 30 до 70 % практически не сказывается на

магнитных свойствах композиционного материала. Увеличение концентрации выше 70 % ухудшает взаимодействие на границе раздела фаз наполнитель/полимер и как следствие приводит к выкрашиванию наполнителя в композиционном материале. В таблице 6 представлены значения магнитных характеристик для пленок, содержащих 70 % наполнителя.

Таблица 6 – Характеристика полученных наполнителей и ксерогель-пленок на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Вид наполнителя	Магнитные свойства чистого наполнителя/пленочный магнетик*	
	магнитная индукция, Тл	коэрцитивная сила, кА/м
Феррит стронция	0,360/0,265	210/161
Ферроцианид никеля	0,280/0,335	176/200
Магнетит	0,357/0,51	208/149

* степень наполнения 70 %

По результатам исследований предложена технологическая схема получения наполненного ксерогеля СВМПЭ. Преимуществами разработанной технологической схемы являются небольшие объемы оборудования на производственных площадях, ограниченные количества веществ, используемых в процессе и возможность их возврата в технологический цикл после соответствующей очистки и разделения использованных технологических составов.

На основании предложенной технологии разработан опытно-лабораторный технологический регламент процессов получения наполненных ксерогелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена и получена партия образцов.

Выводы

1. Разработан способ получения и получены сорбционно-активные пленочные материалы на основе СВМПЭ наполненные монтмориллонитом, цеолитом Na-A, ферроцианидом никеля и ферритом стронция. Исследование реологических характеристик показало пленкообразующие свойства растворов СВМПЭ, наполненных вышеперечисленными наполнителями до 90%.

2. Методами ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследована структура пленок:

2.1 Показано, что введение наполнителя феррита стронция до 30% включительно, приводит к резкому возрастанию пористости пленочных материалов (до 53 %). При дальнейшем увеличении содержания наполнителя в геле, формируются пленки меньшей пористости, чем у ненаполненной ксерогель-пленки. Это связано с тем, что наноразмер частиц феррита стронция и его магнитные свойства способствуют образованию собственной структуры наполнителя, оказывая ориентирующее действие на полимерные пленки СВМПЭ.

2.2 Исследовано влияние концентрации наполнителя монтмориллонита на формирование пористой структуры наполненных пленок. Установлено, что высокая пористость пленок (до 78 %) достигается при содержании наполнителя 70%, однако до 50% пористость практически не менялась резкое увеличение пористости наблюдается от 50 до 70%. Это может быть связано с изменениями надмолекулярной структуры СВМПЭ, формирование которой зависит от условий кристаллизации. При небольших содержаниях монтмориллонита (до 30%) происходит более быстрая и однородная кристаллизация с уменьшением размеров сферолитов и наблюдается наиболее высокая степень упорядочения структуры полимера. При увеличении степени наполнения до 70% пористость растет.

2.3 Изучена зависимость пористости пленок от степени наполнения наночастицами цеолита. Установлено, что наибольшей пористостью обладают пленки со степенью наполнения наночастицами 70%, что связано с тем, что совмещении веществ разной природы, а именно гидрофобной матрицы и гидрофильного наполнителя, наполнитель подавляя кристаллизацию СВМПЭ, увеличивает пористость матрицы в КМ.

2.4 Полученные пленки, имеют развитую пористую поверхность с включением небольших монолитных участков. Поперечный срез пленок показывает, что поры являются сквозными со множеством каналов.

3. Исследовано водопоглощение наполненных монтмориллонитом пленок. Показано, что максимальное водопоглощение наблюдается при максимальной степени наполнения 70%, так как при этой степени наполнения развитая пористая поверхность ксерогель-пленки облегчает доступ воды к монтмориллониту.

4. Изучены сорбционные свойства полученных пленок, наполненных монтмориллонитом, по отношению к щелочным и щелочно-земельным металлам. Выявлено, что с уменьшением радиуса гидратированного иона увеличивается сорбционная способность для щелочных металлов. При сорбции щелочно-земельных металлов данная закономерность проявляется только в случае извлечения ионов Ba^{2+} . Сорбция Mg^{2+} , Ca^{2+} вступает в некое противоречие, количество извлекаемых катионов снижается с увеличением наполнителя в пленках.

5. Исследовано влияние природы щелочно-земельных катионов на сорбционную емкость наполненных цеолитом Na-A пленок. Показано, что сорбционная емкость пленок, содержащих 70% наночастиц цеолита, возрастает с увеличением ионного радиуса катиона, т.е. с уменьшением радиуса гидратированного иона.

6. Изучена сорбционная способность наполненных пленок к радионуклидам. Рассчитанные K_p показали, что полученные пленочные материалы, наполненные монтмориллонитом, цеолитом, ферритом стронция сорбируют ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y , на порядок выше чем смола КУ-2-8, а композиты, наполненные ферроцианидом никеля на 4 порядка выше и могут быть рекомендованы как для обработки радиоактивных водных сред в емкостях хранения жидких радиоактивных отходов, так и в процессе эксплуатации энергетических установок.

7. На основании проведенных исследований полученные пленочные материалы с содержанием монтмориллонита 70% (масс) и цеолита Na-A 70 % (масс.) рекомендованы для извлечения щелочных и щелочно-земельных металлов в процессе водоподготовки, снижения жесткости воды.

8. Образцы пленок наполненных ферритом стронция и ферроцианидом никеля исследованы на магнитные свойства. Показано, что степень наполнения и природа наполнителя незначительно влияет на магнитную индукцию и коэрцитивную силу наполненных ксерогелей СВМПЭ.

9. В результате проведенных исследований разработана технология получения наполненных ксерогелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена и разработан опытно-лабораторный технологический регламент (представлен в приложении к диссертации) процессов получения наполненных ксерогелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена,

10. Апробация технологических режимов получения наполненных ксерогелей проведена на ООО «НПО «Промхиминжиниринг». Имеется акт наработки опытных партий.

11. Техническая новизна технологических решений подтверждена 1 патентом на изобретение.

Основные результаты диссертационного исследования отражены в следующих публикациях:

Публикации в ведущих научных журналах из перечня ВАК и Scopus

1. Пахомов, П. М. ИК спектроскопическое изучение наполненных полимерных пленок / П. М. Пахомов, Т. А. Ананьева, М. Н. Маланин, А. Ю. Кузнецов, С. Д. Хижняк // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – Вып. 6. – с. 1014-1017

перевод Pakhomov, P. M. IR spectroscopic study of filled polymeric films // P. M. Pakhomov, M. N. Malanin, A. Yu. Kuznetsov, S. D. Khizhnyak, T. A. Anan'eva / Russian Journal of Applied Chemistry. – Vol. 79. – № 6. – 2006. – p. 1005-1008.

2. Гребенников С. Ф. Межмолекулярные взаимодействия в системе пористый сверхвысокомолекулярный полиэтилен-вода/ Гребенников С.Ф., Смотрина Т.В., Ананьева Т.А., Кузнецов А.Ю. // Коллоидный журнал, 2005.- т. 67.- № 4

перевод Grebennikov, S. F. Intermolecular Interactions in a Porous Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene-Water System / S. F. Grebennikov, T.V. Smotrina, A. Yu. Kuznetsov, T. A. Anan'eva // Colloid Journal. – Vol. 67. – No. 5. – 2005. – p. 542-546.

3. Гребенников, С. Ф. Пористая структура композиционных материалов / С. Ф. Гребенников, Т. В. Смотрина, Т. А. Ананьева, А. Ю. Кузнецов // Журнал прикладной химии. 2005. – т. 78, – вып. 6. – с. 1006-1009.

перевод Grebennikov, S. F. Porous structure of composites // S. F. Grebennikov, T. V. Smotrina, T. A. Anan'eva, A. Yu. Kuznetsov / Russian Journal of Applied Chemistry. – Vol. 78. – № 6. – 2005. – p. 985-988.

4. Ананьева, Т. А. Структура и свойства сорбционно-активных нанокмозитов на основе свехвысокомолекулярного полиэтилена / Т. А. Ананьева, А. Ю. Кузнецов // Журнал Химические волокна. – 2007. – № 2. – с. 33-38.

перевод Anan'eva, T. A. Structure and properties of sorption-active nanocomposites from ultrahigh molecular weight polyethylene // T. A. Anan'eva, A. Yu. Kuznetsov / Fibre Chemistry. – Vol. 39. – № 2. – 2007. – p. 131-135.

5. Ананьева, Т. А. Волокнистые материалы на основе свехвысокомолекулярного полиэтилена и наночастиц монтмориллонита / Т. А. Ананьева, А. Ю. Кузнецов, Е. П. Ширшова, С. Д. Хижняк, П. М. Пахомов // Журнал Химические волокна. – 2008. – № 3. – с. 4-8.

перевод Anan'eva, T. A. Fibre materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene and montmorillonite nanoparticles // T. A. Anan'eva, A. Yu. Kuznetsov, E. P. Shirshova, S. D. Khizhnyak, P. M. Pakhomov / Fibre Chemistry. – Vol. 40. – № 3. – 2008. – p. 173-178.

6. Васильев, М. П. Изучение структуры и свойств пластичных составов свехвысокомолекулярного полиэтилена / М. П. Васильев, А. Ю. Кузнецов // Вестник СПбГУТД. – Серия 1. – 2016. – № 3. – с. 75-77

7. Васильев, М. П. Свехвысокомолекулярный полиэтилен — синтез, свойства, области использования, производство (обзор) / А. А. Лысенко, А. Ю. Кузнецов, М. П. Васильев // Вестник СПбГУТД. – Серия 1. – 2018. – № 3. – с. 51-55.

Статьи в журналах и научных сборниках

8. Ананьева, Т. А. Наноматериалы уже не иллюзия / Т. А. Ананьева, А. Ю. Кузнецов, С. Г. Гогричяни // Композитный мир. – 2005. – № 3. – с. 27-30.

9. Кузнецов, А. Ю. Влияние наночастиц феррита стронция на формирование структуры и свойств ксерогелей свехвысокомолекулярного полиэтилена // А. Ю. Кузнецов, Т. А. Ананьева, А. Ю. Данилов, Р. Г. Гречишкин, П. М. Пахомов / Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение. – 2007. – № 13. – с. 61-67.

10. Кузнецов, А. Ю. Пленочные наноструктурные композиционные материалы с магнитными свойствами // А. Ю. Кузнецов, Т. А. Ананьева / Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение. – 2010. – № 16. – с. 145-150.

Патенты и свидетельства об интеллектуальной собственности

11. Плавающий сорбционно-активный полимерный сорбент для очистки водных сред от радионуклидов цезия. Патент № 2286207 от 27.10.2006, Авторы: Ананьева Т.А., Гончаров Б.В., Доильницын В.А., Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Гончарова А.Б. // РФ Бюл. № 30. – 2006

Материалы конференций

12. Кузнецов А. Ю. Получение пленок на основе свехвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и наночастиц монтмориллонита / Кузнецов А.Ю., Маркарян Л.Г. // Вестник Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Дни науки-2003», Санкт-Петербург 2003 г.

13. Кузнецов, А. Ю. Полимерные наноматериалы на основе свехвысокомолекулярного полиэтилена, содержащие феррит стронция / Кузнецов А. Ю., Гогричяни С.Г., Ананьева Т. А. // Вестник научно-технической конференции студентов и аспирантов. Дни науки – 2006.- СПб.: Изд-во СПбГУТД, 2006.-с. 207-208

14. Кузнецов, А. Ю. Влияние наночастиц монтмориллонита на структуру волокон из свехвысокомолекулярного полиэтилена / Кузнецов А. Ю., Ананьева Т.А., Ширшова Е.П., Тезисы докладов всероссийской студенческой олимпиады «Технология химических волокон и композиционных материалов на их основе» Санкт-Петербург, 2007, стр. 15

15. Кузнецов, А. Ю. Нанокмозиты на основе свехвысокомолекулярного полиэтилена / А. Ю. Кузнецов, Т. А. Ананьева // Материалы 2 научно-практической конференции «Российская индустрия пластмасс: сырье, оборудование, готовые изделия, современные технологии переработки». Санкт-Петербург, 2007, стр. 41-47.

16. Кузнецов, А. Ю. ИК-спектрографическое исследование структуры наполненных ксерогелей, полученных из растворов свехвысокомолекулярного полиэтилена в парафинах. / А. Ю. Кузнецов, Т. А. Ананьева, Е. П. Ширшова, П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк // Материалы 3 международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование для получения и переработки полимеров, химических волокон, полимерных композиционных материалов и резины» Киев, 2007