

На правах рукописи



Истомина Айгуль Салаватовна

**ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ, НАПОЛНЕННЫХ ПОРОШКАМИ
ЦИНКА И ОКСИДА ЦИНКА**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений Института естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор Сафронов Александр Петрович
Официальные оппоненты:	Останина Татьяна Николаевна, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры технологии электрохимических производств Бурындин Виктор Гаврилович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Уральский лесотехнический университет», заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс
Ведущая организация	ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита состоится 20 декабря 2013 года в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан _____ ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Создание полимерных композиционных материалов является актуальным направлением развития современной науки и техники. Наполнение полимеров металлическими частицами позволяет получать композиты с особыми свойствами. Так, наполнение полимеров частицами высокодисперсных порошков цинка используется для получения антикоррозионных покрытий для металлических и железобетонных конструкций. Защитное действие таких покрытий основано на том, что электрохимический потенциал цинка (-760 мВ) ниже, чем железа (-400 мВ), и в электрохимической паре цинк-железо в присутствии коррозионной среды частицы цинка играют роль анода, растворяясь в процессе эксплуатации покрытия. Этот процесс обусловлен степенью наполнения, химической чистотой порошка цинка, морфологией и дисперсностью частиц цинка, а также природой полимерной матрицы и характером распределения в ней частиц цинка.

Защитное действие цинкнаполненных покрытий возможно при некотором критическом содержании частиц цинка в покрытии, отвечающему возникновению бесконечного кластера диспергированных металлических частиц Zn в композитной пленке. С учетом того, что характер распределения частиц определяется фундаментальными процессами взаимодействия на границе раздела металлическая частица - полимерная матрица, исследования межфазного взаимодействия на этой границе приобретают особое значение. Для цинкнаполненных композиций такие исследования отсутствуют. В связи с этим изучение энергии межфазного взаимодействия в цинкнаполненных полимерных композитах и установление его связи с протекторными свойствами данных покрытий является актуальной проблемой физической химии и технологии полимерных композиционных материалов.

Работа выполнена в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры высокомолекулярных соединений Института естественных наук Уральского федерального университета при поддержке грантов РФФИ (грант 08-02-99079-р-офи, грант 10-02-96015-урал-а, грант 12-03-31417-мол_а), CRDF (грант №PG07-005-02), гранта Федерального агентства по образованию (грант АВЦП 2.1.1/1535), ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 –2013 гг. (проект № НК-43П(4)).

Целью данной работы являлось исследование термодинамики межфазного взаимодействия в полимерных композитах, наполненных высокодисперсными порошками Zn и микро- и нанопорошками ZnO; установление взаимосвязи между межфазным взаимодействием в композите и протекторными свойствами цинкнаполненного покрытия.

В рамках поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование процессов адсорбции бутадиенового каучука, полистирола и их сополимера из раствора на поверхности порошков Zn и ZnO.
- изучение межфазного взаимодействия в полимерных композитах на основе данных полимеров, наполненных частицами Zn и ZnO; установление влияния

степени дисперсности и морфологии частиц наполнителя на термодинамику взаимодействия в композитной пленке.

- разработка термодинамической модели для описания энтальпии смешения наполненных композитов в зависимости от содержания наполнителя.
- изучение электрохимических свойств покрытий на основе полистирола, наполненного частицами высокодисперсных порошков Zn и установление их связи с энтальпией межфазного взаимодействия.
- исследование влияния термодинамического качества растворителя, использованного в качестве среды, на межфазное взаимодействие и электрохимические свойства цинкнаполненных композитов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые проведены термодинамические исследования энтальпии межфазного взаимодействия в полимерных композитах на основе бутадиенового каучука, полистирола и сополимера стирола с бутадиеном с содержанием бутадиеновых групп 10 масс. %, наполненных высокодисперсными порошками Zn и микро- и нанопорошками ZnO.

Предложена термодинамическая модель, учитывающая суперпозицию адгезии полимера к поверхности наполнителя и вклада стеклообразного состояния полимерной матрицы в энтальпию смешения наполненного композита, обусловленного увеличением неравновесного свободного объема вблизи поверхности наполнителя макромолекул полимера, находящегося в стеклообразном состоянии.

Впервые определены адгезионный и структурный вклады в энтальпию межфазного взаимодействия в полимерных композитах на основе промышленных полимеров, наполненных порошками цинка и микро- и нанопорошками оксида цинка. Установлено, что адгезионный вклад более чувствителен к дисперсности частиц наполнителя. На структурный вклад влияет форма частиц наполнителя: при переходе от сферических к округлым и хлопьевидным частицам структурный вклад увеличивается.

Установлено, что в композитах на основе полистирола, наполненных Zn и ZnO, наблюдается прямая корреляция энтальпии межфазного взаимодействия и избыточного удельного объема, описываемая линейными уравнениями $\Delta H_m = 1,92\Delta V_{\text{yo}} + 0,07$ (для композиций с Zn) и $\Delta H_m = 2,98\Delta V_{\text{yo}} + 0,37$ (для композиций с ZnO), которые могут быть использованы для оценки межфазного взаимодействия по результатам дилатометрических измерений.

Впервые исследована взаимосвязь межфазного взаимодействия и потенциала катодной защиты стали композитами на основе полистирола, наполненного высокодисперсными порошками цинка. Показано, что сдвиг потенциала в отрицательную область, отвечающий появлению катодной защиты, происходит при определенной критической концентрации Zn и соответствует положительным значениям энтальпии образования композита. Этот процесс начинает доминировать при величинах энтальпии образования, превышающих 0.6 Дж/г композиции.

Впервые изучено влияние термодинамического качества растворителя на потенциал катодной защиты стали и межфазное взаимодействие в наполненных композитах. Установлено, что критическая концентрация Zn зависит как от формы частиц наполнителя, так и от термодинамического качества растворителя, использованного для приготовления композиций. Ухудшение термодинамического качества растворителя приводит к сдвигу потенциала в отрицательную область при меньшей концентрации Zn и концентрационная зависимость энтальпии образования композита становится положительной во всей области составов.

Практическое значение работы.

Полученная прямая корреляция энтальпии межфазного взаимодействия и избыточного удельного объема наполненных композитов, описываемая линейными уравнениями, может быть использована для оценки межфазного взаимодействия по результатам дилатометрических измерений в промышленных композитах.

Полученные в диссертации зависимости энтальпии смешения цинкнаполненных композитов от дисперсности и формы частиц наполнителя, термодинамического качества растворителя, использованного в качестве среды, а также корреляция межфазного взаимодействия с протекторными свойствами цинкнаполненных покрытий были использованы для модернизации существующих составов цинкнаполненных антикоррозионных грунтов производства ООО НПП «Уралавтохим»: ЦИНАКОЛ (ТУ 2313-015-50316079-2004), ЦХСК (ТУ 2313-009-74350164-2012), ЦИНКАС-М (ТУ 2310-012-50316079-2003).

Апробация работы.

Основные результаты работы были доложены и обсуждены на 19, 20, 21-й Всероссийских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2008-201 гг.), 7-ом семинаре СО РАН - УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2010 г.), 7-й Санкт-петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2011 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 работ, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, 7 тезисов докладов Всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, включающего 131 библиографических ссылки. Работа изложена на 128 листах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 21 таблицу.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цели и задачи, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе описаны факторы, влияющие на свойства полимерных композитов, и методы оценки межфазного взаимодействия. Проведен анализ литературных данных по использованию высокодисперсных порошков цинка в качестве наполнителя для получения антикоррозионных покрытий для металло- и железобетонных конструкций, описаны механизм и методы изучения защитного действия такого рода покрытий. Отмечено, что число исследований, посвященных изучению взаимодействия между полимерной матрицей и частицами наполнителя крайне мало даже для немагнитных наполнителей, а для цинкнаполненных композитов данные о межфазном взаимодействии отсутствуют.

Во второй главе диссертации описаны объекты и методы исследования. В качестве полимерной матрицы для композитов были использованы промышленные полимеры: блочный полистирол (ПС) с $M_n=2 \times 10^5$, синтетический полибутадиеновый каучук (СКД) с $M_n=2,8 \times 10^5$ и сополимер стирола с 10 масс. % бутадиена (УПС) с $M_n=3,5 \times 10^5$. Наполнителями служили промышленные образцы высокодисперсных порошков цинка с разной формой и степенью дисперсности частиц (Zn-1: $\langle d \rangle = 9,5$ мкм, $S_{уд} = 0,51$ м²/г, частицы сферической формы; Zn-2: $\langle d \rangle = 4,9$ мкм, $S_{уд} = 0,76$ м²/г, частицы округлой формы; Zn-3: $\langle d \rangle = 3,5$ мкм, $S_{уд} = 1,05$ м²/г, частицы сферической формы; Zn-4: $\langle d \rangle = 5-23$ мкм, $S_{уд} = 2,32$ м²/г, частицы хлопьевидной формы) и порошки оксида цинка, с разной дисперсностью (ZnO-1: $\langle d \rangle = 220$ нм, $S_{уд} = 5,0$ м²/г; ZnO-2: $\langle d \rangle = 70$ нм, $S_{уд} = 15,0$ м²/г; ZnO-3: $\langle d \rangle = 50$ нм, $S_{уд} = 20,0$ м²/г). Наполнители были охарактеризованы методами рентгено-фазового анализа (Bruker D8 DiSCOVER), просвечивающей (JEOL JEM2100) и растровой электронной микроскопии (LEO982), низкотемпературной сорбцией паров азота (Micromeritics TriStar 3020). Адсорбцию полимеров из растворов на поверхности порошков исследовали методом рефрактометрии (ATAGO DR-A1). Межфазное взаимодействие в наполненных композитах исследовали методом изотермической микрокалориметрии (ДАК 1-1), электрохимические свойства цинкнаполненных композитов исследовали методом прямой потенциометрии (И-160 МИ).

В третьей главе приведены результаты исследования адсорбции полимеров ПС, СКД и УПС из раствора в о-ксилоле на поверхности порошков Zn и ZnO. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции СКД на поверхности порошков Zn в расчете на 1 м² поверхности. Макромолекулы СКД характеризуются положительной адсорбцией и изотермы имеют вид кривых с насыщением.

Изотермы были аппроксимированы уравнением Лангмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{K_a \cdot c}{1 + K_a \cdot c}, \quad (1)$$

где a_{∞} - предельное значение сорбционной емкости порошка; c – содержание полимера в растворе; K_a – эффективная константа адсорбции.

Таблица 1

Параметры адсорбции СКД на поверхности высокодисперсных порошков Zn

Система	$a_{\infty}, \text{мг/м}^2$	K_a	Коэффициент корреляции
СКД/Zn-1	3,9	2,22	0,93
СКД/Zn-2	3,9	2,22	0,93
СКД/Zn-3	3,9	2,22	0,93
СКД/Zn-4	9,9	0,40	0,99

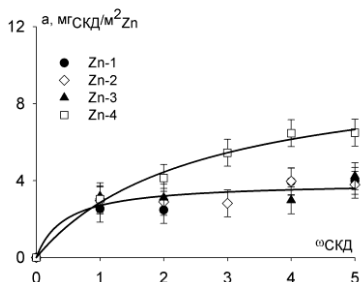


Рис. 1 Изотермы адсорбции СКД из раствора в о-ксилоле на поверхности порошков Zn при 25 °С в расчете на 1 м² поверхности Zn.

Кривые, интерполирующие экспериментальные точки, представлены на рис. 1, а соответствующие значения параметров уравнения Лангмюра приведены в табл. 1.

Для порошков Zn-1, Zn-2 и Zn-3. изотермы совпадают в пределах экспериментальной погрешности. Для порошка Zn-4 с хлопьевидной формой частиц величина адсорбции больше, что возможно обусловлено большей избыточной свободной поверхностной энергией у Zn-4 с хлопьевидной формой частиц за счет наличия большого количества острых углов и граней, по сравнению с гладкой поверхностью округлых порошков.

В отличие от адсорбции СКД из бинарной системы ПС/о-ксилол на поверхности Zn преимущественно адсорбируются молекулы о-ксилола, т.е. в отношении макромолекул ПС имеет место отрицательная адсорбция.

Таблица 2

Параметры адсорбции о-ксилола на поверхности высокодисперсных порошков Zn

Система	$a_{\infty}, \text{мг/м}^2$	K_a	Коэффициент корреляции
ПС/Zn-1	15,9	0,26	0,97
ПС/Zn-2	7,1	15,85	0,99
ПС/Zn-3	6,7	2,20	0,99
ПС/Zn-4	3,3	9,74	0,99

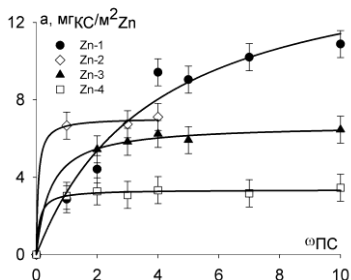


Рис. 2 Изотермы адсорбции о-ксилола на поверхности порошков Zn при 25 °С в расчете на 1 м² поверхности Zn.

Изотермы адсорбции о-ксилола представлены на рис. 2 в расчете на 1 м² поверхности, сплошные линии соответствуют аппроксимации экспериментальных значений изотерм уравнением (1), соответствующие значения параметров которого приведены в табл. 2.

Из рис. 2 видно, что с ростом удельной поверхности порошков Zn величина предельной адсорбции растворителя уменьшается, что возможно обусловлено усилением адсорбционного взаимодействия и вытеснением молекул растворителя с поверхности.

Для макромолекул УПС была установлена положительная адсорбция на поверхности порошков Zn. Изотермы адсорбции УПС представлены на рис. 3 в расчете на 1 м² поверхности, сплошные линии соответствуют аппроксимации экспериментальных значений изотерм уравнением (1), соответствующие значения параметров которого приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры адсорбции УПС на поверхности высокодисперсных порошков Zn

Система	a_{∞} , мг/м ²	K_a	Коэффициент корреляции
УПС/Zn-1	2,3	0,77	0,96
УПС/Zn-2	2,3	0,77	0,96
УПС/Zn-3	2,3	0,77	0,96
УПС/Zn-4	2,3	0,77	0,96

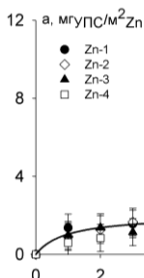


Рис. 3 Изотермы адсорбции УПС из раствора в о-ксилоле на поверхности порошков Zn при 25 °С в расчете на 1 м² поверхности Zn.

Из рис. 3 видно, что изотермы совпадают в пределах экспериментальной погрешности. То есть в отсутствии бутадиеновых звеньев ПС не сорбируется на поверхности Zn, а введение их в молекулу обеспечивает адсорбцию. По-видимому, при адсорбции сополимера на поверхности Zn адсорбируются именно бутадиеновые звенья.

При анализе закономерностей адсорбции полимеров на поверхности частиц Zn следует учитывать, что поверхность порошка Zn в воздушной среде покрыта тонкой оксидной пленкой, поэтому представляло интерес выяснить в какой мере ее наличие определяет процессы адсорбции макромолекул СКД, ПС и УПС из растворов.

При адсорбции на поверхности порошков ZnO все полимеры характеризуются положительной адсорбцией, предельное значение которой (4-5 мг/м²) не зависит ни от природы полимера, ни от удельной поверхности порошка ZnO (рис. 4).

Близость величин предельной адсорбции макромолекул СКД и УПС на порошках Zn и ZnO указывает на то, что адсорбция на Zn определяется наличием оксидной пленки на его поверхности. Однако, известно [1], что оксидная пленка на поверхности порошков Zn не является сплошной, что не исключает влияния на механизм адсорбции металлической природы Zn, проявляющееся при адсорбции из бинарной системы ПС/о-ксилол.

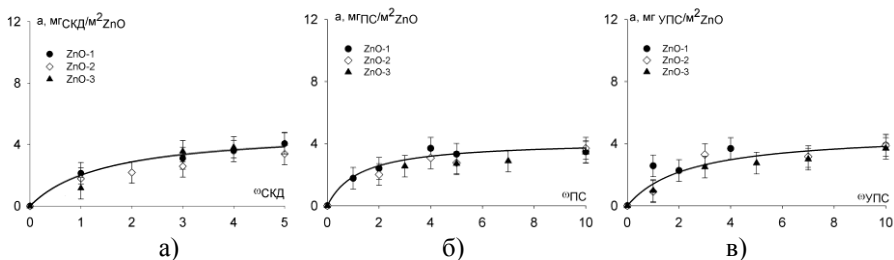


Рис. 4 Изотермы адсорбции полимеров из раствора в о-ксилоле на поверхности порошков Zn при 25 °С в расчете на 1 м² поверхности Zn: а) СКД, б) ПС, в) УПС.

В четвертой главе изучено межфазное взаимодействие в композитах на основе СКД, ПС и УПС, наполненных высокодисперсными порошками цинка и микро- и нанопорошками оксида цинка.

Энтальпия межфазного взаимодействия в наполненном композите была рассчитана с помощью термохимического цикла, представленного на рис. 5, по следующему уравнению:

$$\Delta H_m = \omega_{пол} \Delta H_1 + \omega_{нал} \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4, \quad (2)$$

где ΔH_m – энтальпия смешения композита (энтальпия межфазного взаимодействия), Дж/г; ΔH_1 , ΔH_3 – энтальпии растворения полимера и композита, Дж/г; ΔH_2 – энтальпия смачивания поверхности частиц наполнителя, Дж/г; ΔH_4 – энтальпия смешения раствора полимера с суспензией частиц наполнителя, Дж/г; $\omega_{пол}$ и $\omega_{нал}$ – массовая доля полимера и наполнителя, соответственно.

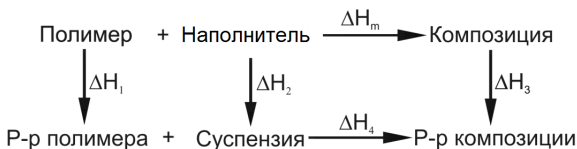


Рис. 5 Термохимический цикл для расчета энтальпии смешения наполненных композиций.

На рис. 6 приведены концентрационные зависимости энтальпии смешения композитов на основе эластичной матрицы СКД, наполненной порошками цинка и оксида цинка.

Все композиты характеризуются отрицательными значениями энтальпии смешения во всей области составов для всех исследованных наполнителей. Это отвечает хорошей адгезии матрицы к частицам наполнителя. Энтальпия межфазного взаимодействия для всех систем по своей величине относительно мала и не превышает в минимуме кривых -0,7 Дж/г для композиций, наполненных Zn, и -1,2 Дж/г для композиций наполненных ZnO.

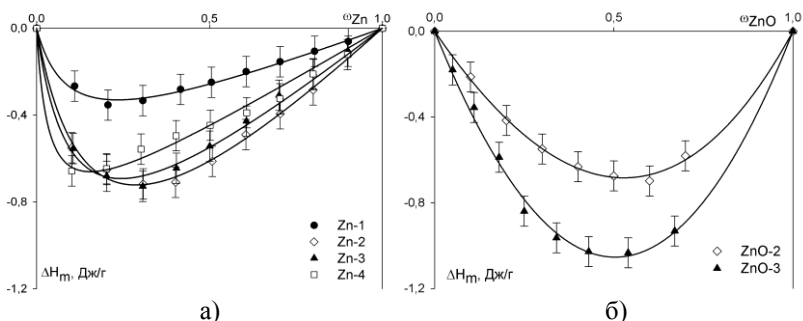


Рис. 6 Концентрационная зависимость энтальпии смешения при 298 К для композитов на основе СКД, наполненных порошками а) Zn б) ZnO. Точки – экспериментальные данные, линии – результат интерполяции уравнением (5).

Энтальпия адгезионного взаимодействия может быть формально описана уравнением Лангмюра:

$$\Delta H_{адг} = \Delta H_{адг}^{\infty} \frac{KC_{пол}}{1 + KC_{пол}} \quad (3)$$

где $\Delta H_{адг}^{\infty}$ – энтальпия адгезии в насыщенном адгезионном слое в расчете на 1 м^2 межфазной поверхности, K – константа адсорбции, $C_{пол}$ – количество полимера, проходящееся на 1 м^2 поверхности наполнителя. При этом:

$$C = \frac{1 - \omega_{нан}}{\omega_{нан} S_{уд}} \quad (4)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность наполнителя. С учетом выражений (3) – (4) вклад адгезионных взаимодействий на межфазной границе полимера и наполнителя, рассчитанный на 1 г композиции, запишется следующим образом:

$$\Delta H_{взаим} = \Delta H_{адг}^{\infty} \omega_{нан} S_{уд} = \Delta H_{адг}^{\infty} \frac{K(1 - \omega_{нан})\omega_{нан} S_{уд}}{K(1 - \omega_{нан}) + S_{уд} \omega_{нан}} \quad (5)$$

Согласно уравнению (5) вид концентрационной зависимости энтальпии смешения определяется двумя параметрами - $\Delta H_{адг}^{\infty}$ и K . Величина $\Delta H_{адг}^{\infty}$ задает общий масштаб энтальпийных изменений при смешении, а K – форму концентрационной зависимости энтальпии смешения. Влияние данных параметров на форму зависимости энтальпии смешения иллюстрирует рис.7.

При больших значениях K , что отвечает сильной адсорбции полимера на межфазной поверхности, минимум кривой $\Delta H_{взаим}$ смещен в область высоких концентраций наполнителя. Это связано с тем, вследствие хорошей адсорбции полимера насыщение адсорбционных слоев наступает при относительно малом содержании полимера в композиции. При слабой адсорбции полимера (малые значения K) требуется высокое его содержание в системе, для того, чтобы обеспечить эффективное взаимодействие с наполнителем, поэтому при уменьшении K минимум кривой $\Delta H_{взаим}$ смещается в область высокой

концентрации полимера. Поскольку величина $\Delta H_{\text{взаим}}$ рассчитывается на 1 г композиции, при малых значениях K вся величина энтальпии адгезии приходится на большее количество полимера, что приводит к уменьшению $\Delta H_{\text{взаим}}$ в минимуме кривой.

При постоянном значении K и увеличении энтальпии адгезии в насыщенном адгезионном слое значения $\Delta H_{\text{взаим}}$ в минимуме увеличиваются за счет усиления адгезионных контактов с поверхностью наполнителя.

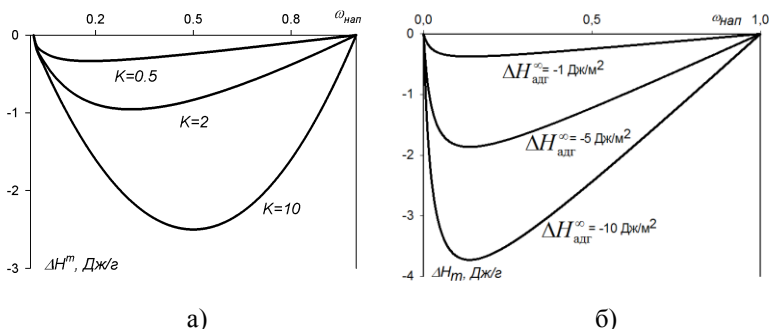


Рис. 7 Результаты модельного расчета вклада межфазного взаимодействия в энтальпию смешения: а) при $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty} = -1$ Дж/м², $S_{\text{уд}} = 20$ м²/г, $K=0.5, 2, 10$, б) при $K=0.5$, $S_{\text{уд}} = 20$ м²/г, $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty} = -1, -5, -10$ Дж/м².

Таблица 4
Расчетные параметры адгезионного взаимодействия СКД с поверхностью Zn и ZnO

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}, \text{ Дж}/\text{м}^2$	K	Коэффициент корреляции
Zn-1	0,51	-11,8	0,1	0,99
Zn-2	0,76	-11,5	0,1	0,99
Zn-3	1,05	-11,1	0,1	0,99
Zn-4	2,32	-11,8	0,1	0,98
ZnO-2	15	-0,2	18,9	0,99
ZnO-3	20	-0,2	20,6	0,99

Полученные концентрационные зависимости энтальпии смешения композитов на основе СКД были интерполированы уравнением (5). Рассчитанные значения энтальпии адгезии в насыщенном адгезионном слое и константы адсорбции, приведены в таблице 4.

Из таблицы видно, что значения предельной энтальпии адгезии макромолекул СКД к поверхности всех порошков Zn одинаковы, так же как и к поверхности ZnO. Однако численное ее значение для композитов, наполненных Zn выше, чем в композитах, наполненных ZnO.

В отличие от эластомерных композитов концентрационная зависимость энтальпии межфазного взаимодействия в композитах на основе ПС имеет

знакопеременный характер (рис. 8). В области высокого наполнения наблюдаются положительные значения энтальпии взаимодействия с матрицей ПС. В области малого наполнения наблюдаются отрицательные значения энтальпии взаимодействия. Знакопеременный характер обусловлен тем, что полимер находится в стеклообразном состоянии. В этом случае энтальпия смешения композиции включает не только энтальпию взаимодействия компонентов, но и структурный вклад, обусловленный возможным изменением стеклообразного состояния полимера под влиянием наполнителя:

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{стр}} \quad (6)$$

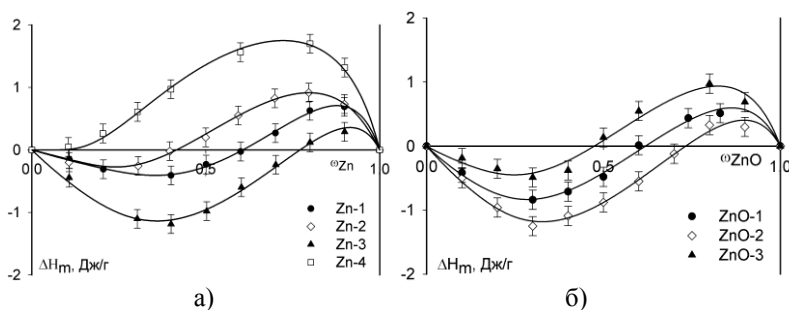


Рис. 8 Концентрационная зависимость энтальпии смешения при 298 К для композитов на основе ПС, наполненных порошками а) Zn б) ZnO. Точки – экспериментальные данные, линии – результат интерполяции уравнением (11).

Особенностью стеклообразного состояния полимера является наличие неравновесного свободного объема, возникающего ниже температуры стеклования при замораживании конформационной подвижности, вследствие чего структура полимера обладает избыточной энтальпией.

На рис. 9 представлены концентрационные зависимости избыточного удельного объема композиций ПС/Zn-1 и ПС/ZnO-3, определенные по результатам измерения плотности композитных пленок разного состава. При малой степени наполнения (до 50-60 мас. %) величины избыточного удельного объема для композитов отрицательны, при большой – положительны. Такой вид зависимости полностью коррелирует с концентрационными зависимостями энтальпий смешения данных композиций.

В явном виде корреляция представлена на рис. 10 в виде зависимости ΔH_m от $\Delta V_{y\delta}$. Видно, что ΔH_m прямо пропорциональна $\Delta V_{y\delta}$ и описывается линейными зависимостями $\Delta H_m = 1,92\Delta V_{y\delta} + 0,07$ (для композиций с Zn) и $\Delta H_m = 2,98\Delta V_{y\delta} + 0,37$ (для композиций с ZnO). Таким образом, в области отрицательных значений ΔH_m наблюдается сжатие полимерной матрицы, обусловленное преобладанием процесса взаимодействия в адсорбционных слоях на поверхности частиц. В области высокого наполнения происходит рост

избыточного удельного объема, что, очевидно, связано с увеличением свободного объема полимерной матрицы в данной области составов композиции и приводит к положительным значениям ΔH_m . Данный факт говорит о преобладании процесса усиления неравновесности стеклообразной структуры ПС вблизи поверхности частиц наполнителя при высокой степени наполнения.

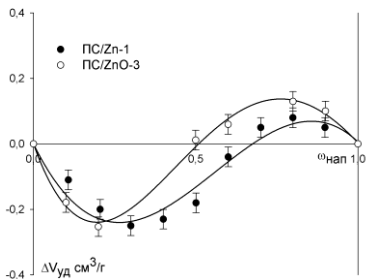


Рис. 9 Концентрационная зависимость избыточного удельного объема наполненных композиций на основе ПС.

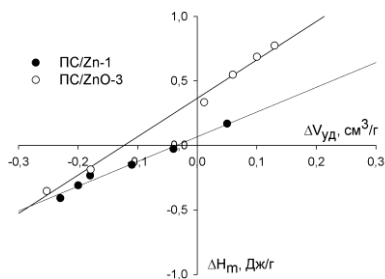


Рис. 10 Зависимость энтальпии межфазного взаимодействия от избыточного удельного объема наполненных композиций на основе ПС.

Структурный вклад в энтальпию смешения композита пропорционален приросту неравновесного свободного объема и энергии когезии полимера:

$$\Delta H_{cmp} = \varepsilon_{22} \varphi_{пол} (\varphi_V^0 - \varphi_V), \quad (7)$$

где ε_{22} – энергия когезии полимера, $\varphi_{пол}$ – объемная доля полимера, φ_V , φ_V^0 – доля неравновесных вакансий в структуре раствора и индивидуального стеклообразного полимера соответственно.

В наполненной композиции увеличение неравновесного объема происходит не по всему объему полимера, а только в поверхностном слое вблизи межфазной границы и экспоненциально уменьшается по мере удаления от поверхности:

$$-(\varphi_V^0 - \varphi_V) = \gamma \exp\left(-\frac{l}{l_0}\right), \quad (8)$$

где γ – максимальное увеличение доли вакансий вблизи поверхности наполнителя.

Переменная величина l в уравнении (8) зависит от количества полимера, приходящегося на единицу поверхности (S) наполнителя, и, соответственно, от его массовой доли в композиции:

$$l = \frac{V_{пол}}{S} = \frac{V_{пол}}{S_{уд} \omega_{нап}} = \frac{(1 - \omega_{нап})}{S_{уд} \omega_{нап} d_{пол}} \quad (9)$$

Подстановка уравнений (8) и (9) в уравнение (7) дает выражение для структурного вклада в энтальпию смешения композиции, обусловленного

повышением неравновесности стеклообразной структуры полимерной матрицы вблизи поверхности наполнителя:

$$\Delta H_{cmp} = -\frac{\varepsilon_{22}}{M_{зв}} \varphi_{пол} \gamma \exp\left(-\frac{(1-\omega_{нан})}{S_{y\delta} \omega_{нан} d_{пол} l_0}\right) \quad (10)$$

где $M_{зв}$ – молекулярная масса звена полимера, введенная для отнесения величины структурного вклада к 1 г полимера в композиции.

Подгоночными параметрами модели являются l_0 и γ . Максимальное увеличение доли вакансий вблизи поверхности γ является масштабирующим множителем для ΔH_{cmp} , а характерная толщина поверхностного адгезионного слоя l_0 определяет форму концентрационной зависимости ΔH_{cmp} .

На рис. 11 приведены результаты расчета структурного вклада в зависимости от величины характерного масштаба l_0 .

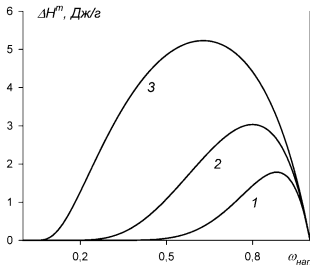


Рис. 11 Результаты модельного расчета структурного вклада в энтальпию смешения при $S_{y\delta} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$, $\gamma = 0,05$, $d_{нан} = 4 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{пол} = 1 \text{ см}^3/\text{г}$, $\varepsilon_{22} = -20 \text{ кДж/моль}$, $M_{зв} = 100$, $l_0 = 0,02$ (1), $0,05$ (2), $0,2$ (3).

Из рис. 11 видно, что с увеличением характерной толщины адсорбционного слоя максимум ΔH_{cmp} смещается в сторону большего содержания полимера в наполненной композиции. Это связано с вовлечением все большего количества полимера в формирование неравновесной структуры вблизи поверхности наполнителя.

Таким образом, при анализе межфазного взаимодействия в композитах на основе стеклообразных полимеров следует учитывать суперпозицию адгезионного и структурного вкладов в энтальпию смешения:

$$\Delta H_m = \Delta H_{адг}^\infty \frac{K(1-\omega_{нан})\omega_{нан}S_{y\delta}}{K(1-\omega_{нан}) + S_{y\delta}\omega_{нан}} - \frac{\varepsilon_{22}}{M_{зв}} \varphi_{пол} \gamma \exp\left(-\frac{(1-\omega_{нан})}{S_{y\delta} \omega_{нан} d_{пол} l_0}\right) \quad (11)$$

Уравнение (11) было использовано для интерполяции экспериментальных зависимостей ΔH_m композитов ПС/Zn и ПС/ZnO. Значения расчетных параметров модели приведены в таблице 5.

Параметры $\Delta H_{адг}^\infty$ и K характеризуют вклад адгезионного взаимодействия в энтальпию смешения композита. Для композита ПС/Zn-4 величины $\Delta H_{адг}^\infty$ и K настолько малы, что их можно приравнять к нулю, т.е. в данной системе над вкладом адгезионного взаимодействия преобладает структурный вклад в энтальпию смешения композита, несмотря на то, что удельная поверхность среди порошков Zn максимальна для Zn-4. Порошок Zn-4 имеет хлопьевидную

форму частиц с острыми углами и гранями, являющихся адгезионными центрами. Однако их доля относительно всей поверхности порошка мала, поэтому адгезионное взаимодействие с макромолекулами кинетически жесткого ПС минимально. Полученные константы $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ и K для композитов, наполненных порошками Zn, были использованы для расчета концентрационных зависимостей адгезионного вклада по уравнению (5), представленных на рис. 12. Для композитов, наполненных ZnO, зависимости были аналогичны.

Таблица 5

Расчетные параметры термодинамической модели для композитов на основе ПС

Образец	Sуд, м2/г	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	K	γ , *10 ²	l ₀ , нм	Коэффициент корреляции
Zn-1	0,51	-3,2	1,1	0,8	907,8	0,99
Zn-2	0,76	-2,4	1,3	0,7	1284,7	0,99
Zn-3	1,05	-5,1	1,2	0,6	626,1	0,99
Zn-4	2,32	0	0	0,8	612,0	0,99
ZnO-1	5	-1,1	3,3	0,7	156,2	0,99
ZnO-2	15	-0,4	14,0	0,8	50,0	0,98
ZnO-3	20	-0,2	14,0	0,8	38,5	0,98

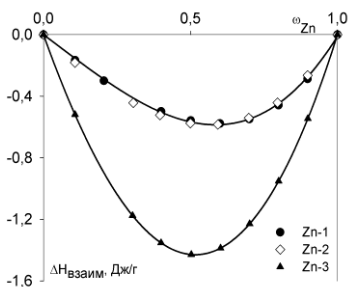


Рис. 12 Концентрационные зависимости $\Delta H_{\text{взаим}}$ для композитов на основе ПС, наполненных Zn.

вклад адгезионного взаимодействия $\Delta H_{\text{взаим}}$ в энтальпию смешения наполненного композита на основе микронных порошков Zn в основном влияет удельная поверхность наполнителя.

Структурный вклад в энтальпию смешения композита характеризуется параметрами γ и l_0 . Величины параметров γ и l_0 для исследованных систем (табл. 5) были использованы для построения концентрационных зависимостей $\Delta H_{\text{смр}}$ от массовой доли наполнителя по уравнению (10), представленных на рис. 13.

Из рис. 12 видно, что вклад адгезионного взаимодействия в энтальпию смешения композиций на основе ПС, наполненного различными порошками Zn, не одинаков. Величина энтальпии взаимодействия в композиции ПС/Zn-3 выше, чем в композициях ПС/Zn-1 и ПС/Zn-2, величины энтальпии взаимодействия в которых близки друг к другу. Порошки Zn-1 и Zn-3 имеют одинаковую сферическую форму частиц, однако удельная поверхность Zn-3 почти в два раза больше удельной поверхности Zn-1. Порошки Zn-1 и Zn-2, наоборот имеют близкие значения удельной поверхности, но разную форму частиц. Следовательно, на

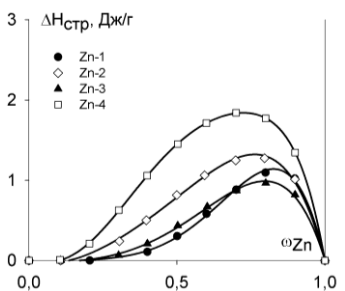


Рис. 13 Концентрационные зависимости $\Delta H_{стр}$ в композитах на основе ПС, наполненных порошками Zn.

структуру по сравнению с ПС. Для этого исследовали наполненные композиты на основе УПС, для которых были получены зависимости аналогичные системам на основе ПС. Концентрационные зависимости энтальпии смешения имеют знакопеременный характер, для их описания была использована термодинамическая модель, предложенная выше.

На рис. 14 представлены предельные значения энтальпии адгезии и концентрационные зависимости $\Delta H_{стр}$ для композитов УПС/ZnO-3 в сопоставлении с данными для композитов на основе ПС и СКД.

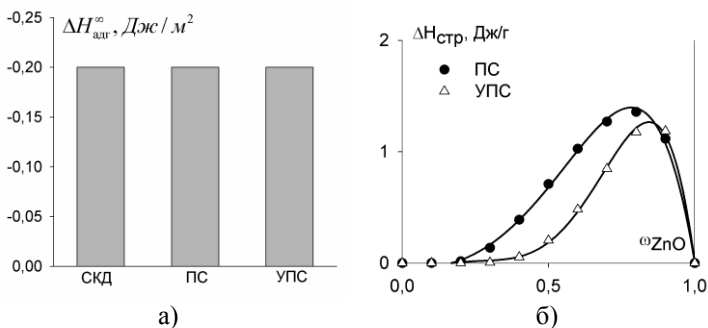


Рис. 14 Предельные значения энтальпии адгезии (а) и концентрационные зависимости $\Delta H_{стр}$ (б) в композитах на основе ПС и УПС, наполненных порошками ZnO-3.

Величина $\Delta H_{адг}^{\infty}$ для данных композитов одинакова. Таким образом, отдельный адгезионный контакт мало изменяет свою энергию, но повышение гибкости цепи при переходе от ПС к СКД в целом может приводить к сдвигу адсорбционного равновесия, за счет реализации конформационной подвижности адсорбированных макромолекул.

При переходе от ПС к УПС структурный вклад ΔH_{cmp} существенно уменьшается. Согласно параметрам модели это связано с уменьшением характерной толщины поверхностного слоя l_0 . Этот результат позволяет предположить, что увеличение кинетической гибкости макромолекул в основном обеспечивает более резкий спад избыточной доли неравновесных вакансий генерированных поверхностью наполнителя.

В пятой главе установлена взаимосвязь между энтальпией межфазного взаимодействия в полимерных цинкнаполненных композитах и протекторными свойствами данных покрытий. Защитные свойства цинкнаполненных покрытий оценивали по величине потенциала катодной защиты стали методом прямой потенциометрии.

На рис. 15 и 16 представлены концентрационные зависимости начального потенциала катодной защиты стали и энтальпии межфазного взаимодействия в композитных покрытиях ПС/Zn.

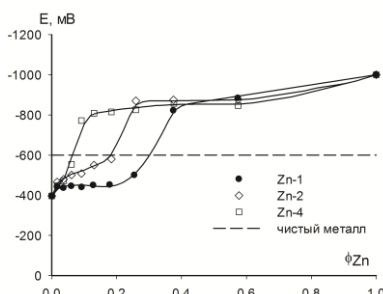


Рис. 15. Концентрационные зависимости начального потенциала катодной защиты стали композитными покрытиями ПС/Zn.

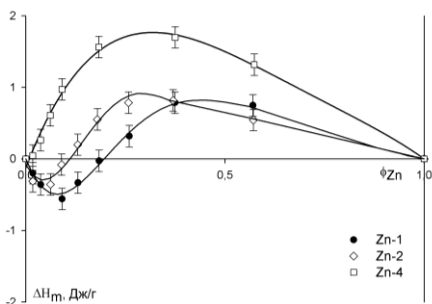


Рис. 16 Концентрационные зависимости энтальпии межфазного взаимодействия в композитных покрытиях ПС/Zn.

Пунктирной линией на рис. 15 обозначен электрохимический потенциал стальной пластинки без покрытия. При достижении некоторой критической величины потенциал композиций резко сдвигается в сторону отрицательных значений и по абсолютной величине становится выше потенциала стали. Это свидетельствует о появлении катодной защиты. Из экспериментальных данных видно, что в ряду Zn-1–Zn-2–Zn-4 порог перколяции уменьшается от 30 до 9 % (объемн.), а удельная поверхность и степень анизотропии частиц увеличивается.

Сравнивая рис. 15 и 16 видно, что концентрационные зависимости потенциала катодной защиты и энтальпии образования композиций коррелируют между собой. В ряду Zn-1, Zn-2, Zn-4 наблюдается закономерное увеличение области положительных значений энтальпии образования композитов и в том же ряду уменьшается порог перколяции. Это позволяет связать наличие катодной защиты композитного цинкнаполненного покрытия с положительными значениями энтальпии образования композита.

Как видно из табл. 6, инверсия знака ΔH_m наблюдается при меньшем содержании Zn порошка в композиции, чем порог перколяции. Это означает, что для возникновения бесконечного кластера требуется определенное критическое положительное значение энтальпии образования наполненного композита.

Разумно в качестве такого значения взять энтальпию образования композиции при содержании цинкового порошка, отвечающему порогу перколяции. Оцененные по графикам на рис. 5.2 критические значения ΔH_m приведены в табл. 2. Видно, что для всех трех порошков полученные значения совпадают в пределах точности калориметрических измерений. Это позволяет заключить, что порог перколяции в композициях ПС/Zn достигается при $\Delta H_m = 0.6$ Дж/г.

Таблица 6

Значения порога перколяции (P_c) и точки инверсии (I) энтальпии образования композиций ПС/Zn

Образец	$P_c, \%$	$I, \%$	ΔH_m при P_c , Дж/г
Zn-1	30	20	0,6
Zn-2	20	10	0,6
Zn-4	9	0	0,6

Соотношение разных вкладов в энтальпию смешения композита зависит от предыстории получения полимерного материала (композита). В частности, для лакокрасочного материала – от химической природы и термодинамического качества растворителя, использованного в качестве среды для нанесения пленочного покрытия.

Все представленные выше результаты были получены для систем, растворителем в которых был о-ксилол, являющийся термодинамически хорошим растворителем для ПС. Однако на практике в качестве среды могут быть использованы растворители и худшего термодинамического качества. Поэтому представляло интерес выяснить влияние термодинамически плохого растворителя на концентрационные зависимости потенциала катодной защиты стали и энтальпии смешения цинкнаполненного композита. В качестве термодинамически плохого растворителя был взят циклогексан.

Сравнивали между собой композиции ПС/Zn-2 и ПС/Zn-4, отлитые из раствора в о-ксилоле и композиции ПС/Zn-2, отлитые из раствора в циклогексане. На рис. 17 представлены зависимости начального потенциала катодной защиты стали данными композитными покрытиями.

Из данных на рис. 17 видно, что значение порога перколяции зависит от термодинамического качества растворителя, из которого наносилось покрытие. Так, порог перколяции уменьшается с 20 % до 9% (объемн.), при использовании термодинамически плохого циклогексана.

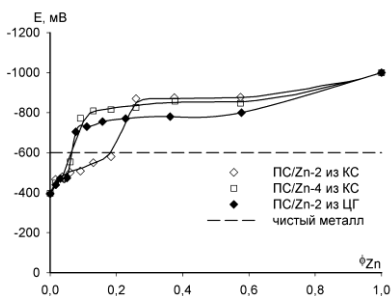


Рис. 17 Концентрационные зависимости начального потенциала катодной защиты стали композитными покрытиями PC/Zn, отлитых их раствора PC в о-ксилоле (KC) и циклогексане (ЦГ).

защиты целесообразно проанализировать на основе результатов по изменению энтальпии межфазного взаимодействия в данных композитах.

На рис. 18 представлены зависимости энтальпии межфазного взаимодействия в композитах PC/Zn-2, отлитых из раствора в о-ксилоле и циклогексане и PC/Zn-4, отлитых из раствора в о-ксилоле.

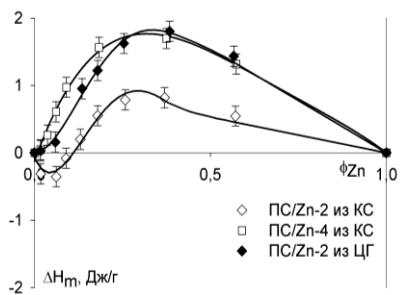


Рис. 18 Концентрационные зависимости энтальпии межфазного взаимодействия в композитах PC/Zn, отлитых их раствора PC в о-ксилоле (KC) и циклогексане (ЦГ).

Из рис. 18 видно, что для композиций, содержащих порошок Zn-2, отлитых из хорошего растворителя - о-ксилола, зависимость является знакопеременной. В области высокого наполнения наблюдаются положительные значения энтальпии смешения с PC матрицей. В области большого содержания PC, напротив, наблюдаются отрицательные значения энтальпии смешения, что свидетельствует о выигрыше энергии при образовании композиции. Для системы PC/Zn-2, отлитой из циклогексана, энтальпия смешения становится положительной во всей области составов, и близка к концентрационной

зависимости энтальпии смешения для системы, наполненной Zn-4, отлитой из о-ксилола.

Сравнивая рис. 16 и 18 видно, что концентрационные зависимости потенциала катодной защиты и энтальпии образования композиций коррелируют между собой. Для композиций, отлитых из раствора ПС в о-ксилоле, при переходе от частиц Zn округлой формы к хлопьям наблюдается закономерное увеличение области положительных значений энтальпии образования композита и уменьшение порога перколяции. Аналогичное поведение наблюдается для композиций, наполненных частицами Zn округлой формы, при переходе от термодинамически хорошего растворителя к термодинамически плохому.

С учетом выводов, сделанных выше, полученные результаты можно объяснить следующим образом. В термодинамически плохом растворителе – циклогексане взаимодействие между звеньями ПС преобладает над взаимодействием звеньев с растворителем, поэтому макромолекулярные клубки находятся в более плотной и компактной конформации, чем клубки в термодинамически хорошем растворителе. Молекулярная конформационная подвижность в компактных клубках ограничена, поэтому при адсорбции на поверхности частиц не происходит разворачивания макромолекул, и полимер адсорбируется преимущественно в форме клубков. Клубки образуют сравнительно небольшое число контактов с поверхностью частиц Zn, вследствие чего они относительно слабо связаны с поверхностью и могут вытесняться соседними частицами, которые будут агрегировать с образованием перколяционного кластера, обеспечивающего электропроводность композита и, соответственно, катодную защиту.

В процессе удаления циклогексана при формировании композитного покрытия конформационная подвижность макромолекул в адсорбированных клубках еще более затрудняется, и наступает структурное стеклование полимера в адсорбционном слое, приводящее к неплотностям упаковки вблизи поверхности частиц наполнителя. Образование подобной структуры проявляется в эндотермическом вкладе в энтальпию образования композита.

Иная картина наблюдается при использовании термодинамически хорошего растворителя – о-ксилола. В этом случае преобладающим видом межмолекулярного взаимодействия в растворе является сольватация цепей молекулами растворителя, которая обуславливает высокую конформационную подвижность цепей. Поэтому при адсорбции на поверхности частиц наполнителя макромолекулы могут переходить в развернутую конформацию, образовывать большее число адсорбционных связей и более полно закрывать поверхность частиц наполнителя, предотвращая их агрегацию в перколяционный кластер.

В процессе удаления хорошего растворителя конформационная подвижность цепей сохраняется вплоть до малого остаточного количества растворителя, вследствие чего образуется более плотный адсорбционный слой на поверхности частиц. Межфазное взаимодействие улучшается, что

проявляется в преобладании экзотермического вклада в энтальпию образования композита.

ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы адсорбции из раствора макромолекул промышленных полимеров на поверхности частиц высокодисперсных порошков Zn и микро- и наночастиц порошков ZnO. Исследована термодинамика межфазного взаимодействия в полимерных композитах, наполненных частицами Zn и ZnO. Установлена взаимосвязь между межфазным взаимодействием в композите и протекторными свойствами цинкнаполненного покрытия.

2. Установлено, что адсорбция неполярных полимеров СКД, ПС, УПС на поверхности микро- и нанопорошков ZnO носит неспецифический характер и определяется только взаимодействиями дисперсионного типа. Предельные значения адсорбции полимеров составляют от 4,1 до 5,0 мг/м². Установлено, что адсорбция на поверхности металлического Zn носит специфический характер, при этом СКД и УПС характеризуются положительной адсорбцией к поверхности Zn, а ПС - отрицательной. Другой отличительной особенностью адсорбции на поверхности металлического Zn является сильное влияние анизотропии частиц, проявляющееся в значительном увеличении предельной адсорбции на частицах с большим количеством острых углов и граней.

3. Установлено, что энтальпия межфазного взаимодействия в композитах на основе СКД, наполненных Zn и ZnO, отрицательна во всей области составов. Показано, что значения предельной энтальпии адгезии макромолекул СКД к поверхности порошков Zn разной дисперсности составляет от -11,1 до -11,8 Дж/м², а предельное значение энтальпии адгезии к поверхности порошков ZnO разной дисперсности составляет -0,2 Дж/м².

4. Концентрационные зависимости энтальпии межфазного взаимодействия в композитах на основе ПС и УПС, наполненных Zn и ZnO, имеют знакопеременный характер. Для их описания предложена термодинамическая модель, учитывающая суперпозицию адгезионного и структурного вкладов в энтальпию смешения композита. Адгезионный вклад обусловлен взаимодействием макромолекул с поверхностью частиц наполнителя и оказывается более чувствительным к дисперсности частиц. Структурный вклад определяется усилением неравновесной упаковки вблизи поверхности наполнителя макромолекул полимера, находящегося в стеклообразном состоянии. Установлено, что на структурный вклад влияет форма частиц наполнителя: при переходе от сферических к округлым и хлопьевидным частицам структурный вклад увеличивается.

5. Установлено, что в композитах на основе ПС, наполненных Zn и ZnO наблюдается прямая корреляция энтальпии межфазного взаимодействия и избыточного удельного объема, описываемая линейными уравнениями $\Delta H_m = 1,92\Delta V_{yo} + 0,07$ (для композиций с Zn) и $\Delta H_m = 2,98\Delta V_{yo} + 0,37$ (для композиций с ZnO), которые могут быть использованы для оценки межфазного взаимодействия по результатам дилатометрических измерений.

6. Установлена прямая корреляция значений потенциала катодной защиты стали композитными цинкнаполненными покрытиями с межфазным взаимодействием в композите – отрицательные значения межфазного взаимодействия не способствуют катодной защите. Показано, что сдвиг потенциала в отрицательную область, отвечающий появлению катодной защиты, происходит при определенной критической концентрации Zn (порог перколяции) и соответствует положительным значениям энтальпии образования композита. Установлено, что порог перколяции в композициях ПС/Zn, рассмотренных в настоящей работе, достигается при $\Delta H_m = 0.6$ Дж/г.

7. Установлено, что порог перколяции зависит как от формы частиц Zn, так и от термодинамического качества растворителя, использованного для приготовления композиций. Для обеспечения катодной защиты при меньшем содержании Zn следует использовать в качестве наполнителя частицы анизотропной формы и применять для нанесения лакокрасочных материалов растворители худшего термодинамического качества.

Список цитированной литературы

1. Kalendova A. Synthesis and properties of morphologically different particles with the structure of zincite and periclase in organic coatings / A. Kalendova, D. Vesely // Anti-Corrosion Methods and Materials. - 2009. - V. 54. - №2. - P. 84-94.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов

1. Сафронов А.П., Терзиян Т.В., Калинина Е.Г., Галяутдинова А.С., Пузырев И.С., Ятлук Ю.Г. Адсорбция и адгезия полимеров к поверхности наночастиц YSZ в жидкой среде и композитной пленке // Российские нанотехнологии. – 2007. - Т. 2, - № 9-10. - С.81-89.

2. Истомина А.С., Сафронов А.П., Тимошенкова О.Р., Пастухов А.В. Влияние степени дисперсности и морфологии частиц порошка металлического цинка на термодинамику его взаимодействия с полистиролом в растворе и композитной пленке // Высокомолек. соед. А. - 2010. - Т. 52. - №9. - С. 1602-1611.

3. Истомина А.С., Сафронов А.П. Влияние межфазного взаимодействия в цинкнаполненном композитном покрытии на потенциал катодной защиты стали // Журнал физической химии. - 2011. - Т. 85. - № 12. - С. 2384-2389.

4. Сафронов А. П., Истомина А. С., Терзиян Т. В., Полякова Ю. И., Бекетов И. В. Влияние межфазной адгезии и неравновесной стеклообразной структуры на энтальпию смешения наполненных композитов на основе полистирола // Высокомолек. соед. А. - 2012. - Т. 54. - № 3. -С. 1–11.

Другие публикации:

5. Галяутдинова А.С., Сафронов А.П. Адсорбция блочного полистирола на поверхности высокодисперсных порошков цинка // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XIX Российской молодежной научной конференции г. Екатеринбург. - 2009. - С.103

6. Галяутдинова А.С., Сафронов А.П., Юркина Л.П., Пастухов А.В. Энтальпия взаимодействия цинкового порошка с компонентами лакокрасочных полимерных композиций // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XIX Российской молодежной научной конференции г. Екатеринбург. - 2009. - С.104
7. Шепетун АВ., Мирзаев В.Ю., Галяутдинова А.С., Вшивков С.А. Фазовые диаграммы систем на основе ударопрочного полистирола, используемых для производства лакокрасочных материалов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XIX Российской молодежной научной конференции г. Екатеринбург. - 2009. - С.160
8. Истомина А.С., Сафронов А.П. Влияние степени дисперсности и морфологии частиц порошка металлического цинка на термодинамику его взаимодействия с полистиролом в растворе и композитной пленке // Термодинамика и материаловедение: тез. докл. 7-го семинара СО РАН – УрО РАН г. Новосибирск.- 2010. С. 130
9. Полякова Ю.И., Истомина А.С., Сафронов А.П. Изучение взаимодействия блочного полистирола с микро- и нанопорошками ZnO в растворе и композитной пленке // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XX Российской молодежной научной конференции г. Екатеринбург. - 2010. - С.375
10. Истомина А.С., Сафронов А.П. Оценка защитных свойств композиций наполненных порошком Zn // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XX Российской молодежной научной конференции г. Екатеринбург. - 2010. - С.409
11. Истомина А.С., Сафронов А.П. Влияние качества растворителя на термодинамику межфазного взаимодействия и потенциал катодной защиты стали в цинкнаполненном композитном покрытии // Современные проблемы науки о полимерах: тез. докл. 7-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием г. Санкт-Петербург. - 2011. С. 92