ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Горончко Владимир Александрович

ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР), г. Томск.

Научный руководитель: **Михайлов Михаил Михайлович**

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты: **Клопотов Анатолий Анатольевич**

доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Прикладная механика и материаловедение» ФГБОУ ВО «Томский Государственный архитектурно-строительный университет»

Коханенко Андрей Павлович

доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Квантовая электроника и фотоника», старший научный сотрудник ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится «06» декабря 2023 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Полимерные нанокомпозиты (ПНК) являются перспективными материалами для использования в условиях космического пространства благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, небольшому весу, дешевизне и лёгкости в обработке. В космической технике нанокомпозиты могут найти применение в качестве конструкционных и изоляционных материалов, герметиков, клеев, теплоизоляции, связующих в терморегулирующих покрытиях, уплотнений, упрочняющих материалов. Введение модификаторов в полимеры приводит к изменению рабочих характеристик: электропроводности, огнестойкости, механических свойств, стойкости к ионизирующим излучениям, стойкости в условиях высоких и низких температур. Уменьшение размера наполнителя до нанодиапазона позволяет существенно снизить его содержание в объёме полимера, при этом добиться значительного улучшения эксплуатационных характеристик за счёт появления дополнительных механизмов взаимодействия полимерной матрицы с наночастицами. Полипропилен (ПП) нашёл применение в качестве одного из экранирующих слоёв в многослойной структуре, предназначенной для защиты от галактических космических лучей, в атомной промышленности в качестве слоев для замедления быстрых нейтронов. Помимо космической и ядерной техники, композиты на основе полипропилена находят применение в авиапромышленности, ускорительной и рентгеновской технике, в нефтегазовой промышленности (механические свойства изоляции кабелей нефтепогружных насосов), в медицине (восстановление костных тканей, изготовление протезов, придание материалам устойчивости к стерилизационным процедурам) и других отраслях промышленности.

Под действием ионизирующих излучений (гамма, рентгеновское и ультрафиолетовое излучение, потоки электронов, протонов, нейтронов и др.) в полимерных материалах происходит разрыв химических связей, образуются радиационные дефекты, уменьшается коэффициент диффузного отражения (ρ), увеличивается интегральный коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s), изменяются электрические, механические и другие свойства. Основное требование, определяющее сроки эксплуатации ПНК в условиях действия излучений – способность долговременно сохранять исходные характеристики. Срок эксплуатации ПНК в космическом пространстве должен достигать 15-20 лет. При этом материалы должны обладать низким газовыделением, для меньшего влияния на оптические системы космического аппарата.

К настоящему времени выполнено достаточно большое число исследований, посвященных изучению влияния облучения на полимерные материалы и на композиты, изготовленные на их основе с использованием наноматериалов. Несмотря на значительный прогресс в области синтеза и исследования свойств ПНК, существует ряд вопросов по данной тематике: мало изучены процессы образования радикалов и не описана природа радикалов, образующихся в процессе воздействия ионизирующего излучения на ПП; большая часть исследований оптических свойств и радиационной стойкости

ПНК проводится с выносом исследуемых образцов в атмосферу, что искажает истинную картину процессов образования и накопления дефектов.

Целью работы является исследование оптических, электрических и механических свойств полипропилена в исходном состоянии и после модифицирования наночастицами оксидных соединений (ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2, ZnO) для получения радиационностойких нанокомпозитов. Для достижения поставленной **цели** решались основные **задачи**:

1. Исследовать оптические свойства и радиационную стойкость немодифицированного ПП.
2. Разработать методику и выполнить модифицирование ПП наночастицами оксидных соединений (ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2, ZnO).
3. Исследовать влияние модифицирования наночастицами на оптические свойства и радиационную стойкость ПП.
4. Провести исследования поверхностного сопротивления и механической прочности исходного и модифицированного наночастицами ПП до и после облучения электронами.
5. Определить оптимальный наполнитель для улучшения радиационной стойкости, электрических и механических свойств ПП.

Научная новизна выполненной работы заключается в следующем:

1. В работе использовано 6 типов нанонаполнителей, отличающихся типом кристаллической решётки, размером наночастиц (от 10 до 70 нм), удельной поверхностью (от 20 до 220 $м^2/г$), электрическими свойствами (диэлектрики и полупроводники).
2. Впервые выполнено разложение на элементарные составляющие интегральной полосы поглощения в УФ и видимой областях спектра, образующейся после облучения ПП потоком электронов с энергией 30 кэВ, идентифицирована природа каждой элементарной составляющей.
3. Впервые установлена линейная зависимость энергетического положения элементарных полос поглощения от массы свободных радикалов в полипропилене.
4. Установлено влияние модифицирования ПП полупроводниковыми наночастицами TiO_2 и ZnO на изменение ширины запрещённой зоны до значения, соответствующего наполнителю при концентрации 1 масс. %.
5. Исследованы спектры диффузного отражения и интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения ПНК, изготовленных на основе ПП, модифицированного оксидными нанопорошками до и после облучения электронами.
6. Определены оптимальные концентрации наночастиц в объёме ПП для увеличения радиационной стойкости, выявлено влияние размера и удельной поверхности наночастиц на радиационную стойкость.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. После облучения полипропилена электронами с энергией E=30 кэВ в УФ и видимой областях спектра регистрируется полоса поглощения сложной формы, характеризующаяся образованием свободных радикалов: $–C_3H_5–$, $–C_3H_6–$, $–C_4H_6–$, $–C_4H_7–$, $–C_4H_8–$, $–C_4H_{12}–$, $–C_5H_7–$, $–C_5H_{10}–$. Установлена

линейная зависимость энергии элементарных полос поглощения от массы радикалов, изучена кинетика их накопления.

2. Модифицирование полипропилена наночастицами приводит к смещению края оптического поглощения, определяемого значением ширины запрещённой зоны нанопорошков. На изменение спектров диффузного отражения, модифицированного ПП оказывают влияние размер и удельная поверхность наночастиц, собственные и примесные точечные дефекты, хемосорбированные газы и ОН группы.

3. При модифицировании полипропилена наночастицами оксидных соединений радиационная стойкость к воздействию электронов увеличивается до 19 раз. Основными параметрами, определяющими эффективность увеличения радиационной стойкости, являются: тип, удельная поверхность и размер наночастиц.

4. Модифицирование и облучение электронами ПП приводит к снижению поверхностного электрического сопротивления. Введение наночастиц в объём полипропилена способствует увеличению механической прочности и предела текучести за счёт образования прочной адгезионной связи между полимером и наполнителем.

Достоверность научных результатов подтверждается систематическим характером исследований, большим объёмом экспериментальных данных, применением современных методик научных исследований, воспроизводимостью результатов экспериментов, отсутствием противоречий с данными других работ.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что экспериментально определены оптимальные типы оксидных нанопорошков и их концентрация в объёме полипропилена, позволяющие получать материалы с существенно увеличенной стойкостью к действию ионизирующих излучений. Результаты исследований могут быть использованы при разработке материалов для космической и ядерной техники, медицины, авиапромышленности, нефтедобывающей отрасли и других областей промышленности. Результаты работы используются предприятиями АО «НИКИ» и ООО «Томсккабель» при разработке изоляции кабелей нефтепогружных насосов (акты о внедрении представлены в приложении к диссертации). Часть результатов диссертационной работы получены при выполнении научного проекта «Исследование радиационной стойкости, оптических и механических свойств полипропилена, модифицированного наночастицами оксидных соединений», грант РФФИ №20-32-90096 на 2020-2022 годы.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы обсуждались на следующих Международных и Всероссийских конференциях:

- Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2018», Томск, ТУСУР, 16–18 мая 2018 г.;
- Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, ТГУ, 22–25 мая 2019 г.;

- XVI Международная научно-практическая конференция «Научное и образовательное пространство: перспективы развития», Чебоксары, 28 февраля 2020 г.;
- Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2020», Томск, ТУСУР, 13–30 мая 2020 г.;
- XLI Международная научно-практическая конференция «Российская наука в современном мире», Москва, Общество с ограниченной ответственностью "Актуальность. РФ", 15 октября 2021 года;
- XLVII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения – 2021», Москва, МАИ, 20-23 апреля 2021 г.;
- Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2021», Томск, ТУСУР, 19-21 мая 2021 г.;
- XLVIII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения – 2022», Москва, МАИ, 12-15 апреля 2022 г;
- XXVII Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Научная сессия ТУСУР — 2022» Томск, ТУСУР, 18-20 мая 2022 г;
- XIII Международная научно-практическая конференция «ИнМаш-2022», Барнаул, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова;
- XIX Всероссийская конференция молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии», Санкт-Петербург, НИЦ «Курчатовский институт», ЦНИИ КМ «Прометей», 28-29 июня 2022.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 25 работ, из них в рецензируемых научных изданиях (перечень ВАК РФ) – 7 статей, 5 из которых имеют переводную версию (Q3 WoS и SCOPUS); 2 статьи (Q1 WoS и SCOPUS), 2 статьи (Q2 WoS и SCOPUS), 13 тезисов докладов в материалах Международных и Всероссийских конференций, 1 патент на изобретение.

Личный вклад автора

В диссертационной работе представлены результаты, полученные непосредственно автором, либо при его участии. В совместных с другими соавторами работах автор выполнял определяющую роль в проведении экспериментальных исследований и обработке полученных результатов. Постановка задач исследований, анализ и интерпретация экспериментальных данных, формирование основных положений и выводов выполнены совместно с научным руководителем, доктором физико-математических наук, профессором М.М. Михайловым. В проведении ряда экспериментов принимали участие: инженер лаб. РКМ Е.В. Комаров, старший научный сотрудник лаб. РКМ А.Н. Лапин.

Структура и объём работы

Диссертационная работа содержит введение, четыре главы, заключение, список литературы из 186 наименований, приложение из 3 страниц. Работа

изложена на 126 страницах машинописного текста, иллюстрируется 49 рисунками, 11 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, представлена научная новизна полученных результатов, их практическая значимость и достоверность. Указан личный вклад автора, приведена краткая структура диссертации.

В первой главе приведён литературный обзор.

В разделе 1.1 рассмотрены характеристики наполнителей, используемых в настоящее время в мире, возможные структурные вариации наполнителя в полимере и различия самих полимеров по своей природе.

В разделе 1.2 приведены основные методы синтеза полимерных композиционных материалов, наиболее распространёнными из которых являются смешивание наполнителя и полимера с последующей экструзией, прессованием или литьем под давлением.

В разделе 1.3 рассмотрены типы полипропилена (гомополимерный и сополимерный), описано разделение ПП на атактический, синдиотактический и изотактический. Приведены его свойства, преимущества и недостатки для применения в различных областях техники и промышленности.

Раздел 1.4 посвящён рассмотрению воздействия ионизирующих излучений на полимерные материалы. Рассмотрены эффекты сшивания и деструкции под действием излучений. Показаны варианты использования полимеров в качестве экранов, слоёв и связующих в системах и комплексах радиационной защиты.

В Разделе 1.5 описаны основные свойства нанопорошков и методики их получения. Особое внимание уделено плазмохимическому методу синтеза наночастиц.

В разделе 1.6 рассмотрено влияние потоков электронов, протонов, гамма-квантов, ионов и других составляющих потоков солнечного ветра, солнечных космических лучей, галактических космических лучей, электромагнитного излучения Солнца, атомарного кислорода на околоземных орбитах на оптические свойства полимерных композиционных материалов.

Раздел 1.7 посвящён рассмотрению влияния введения наночастиц на электропроводность полимеров. Описано влияние формы, природы и размера наполнителя на электропроводность полимеров. В данном разделе также приведены механические свойства композиционных материалов. Показано влияние способа изготовления ПНК на механические свойства.

Раздел 1.8 содержит выводы по первой главе и сформулированные задачи исследования.

Во второй главе выбран способ модифицирования полипропилена наночастицами оксидных соединений для проведения экспериментальных исследований. Описаны приборы и методики для исследования радиационной стойкости, отражательной способности, электропроводности и механической прочности исследуемых образцов.

В разделе 2.1 описаны объекты исследования, которыми являются полипропилен марки PPH030GP (ООО «Томскнефтехим») и нанопорошки оксидных соединений (ООО «Плазмотерм»), характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики используемых нанопорошков

Нанопорош.	SiO_2	Al_2O_3	ZrO_2	MgO	ZnO	TiO_2
Тип КР	Аморф.	Кубич.	Тетрагон.	Кубич.	Гексагон.	Тетрагон.
$S_{уд}$, м^2/г	180-220	100-130	25	26	20	150
R, нм	10-12	20-40	30	60	50	50-70
Эл. св-ва	Диэл.	Диэл.	Диэл.	Диэл.	Полупровод.	Полупровод.

В разделе 2.2 описана методика изготовления нанокомпозитов на двушнековом экструдере из ПП с добавлением наночастиц. Конечное прессование образцов проводили под давлением в прессе (рисунок 1).

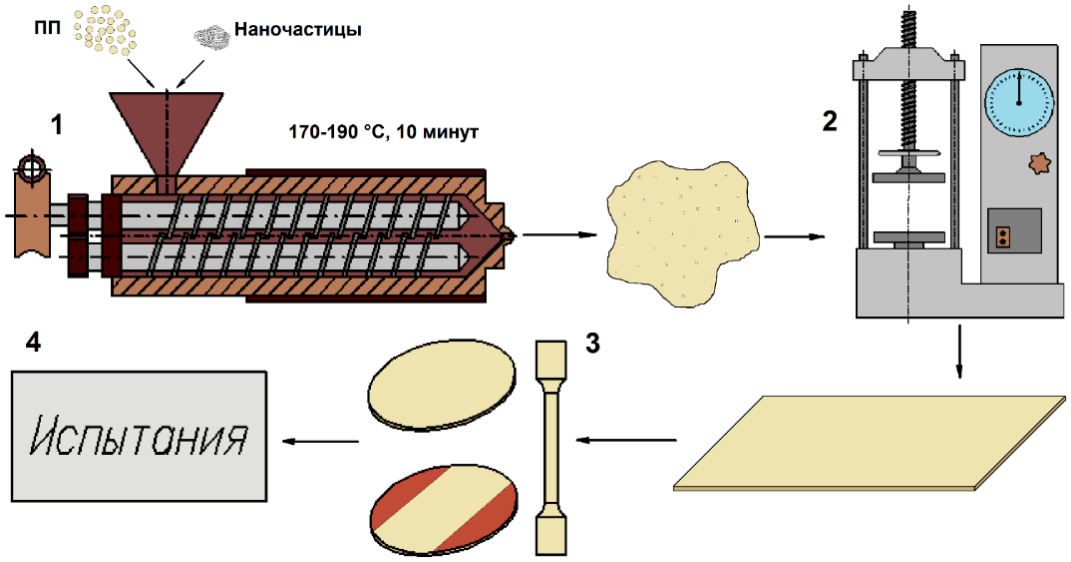

Рисунок 1 – Схема получения нанокомпозитов: 1 – смешивание полимера и наночастиц на двушнековом экструдере, 2 – выдержка полимера под давлением в форме, 3 – изготовление образцов для испытаний, 4 – проведение испытаний

Для проведения исследований изготовлен образец немодифицированного ПП и образцы с разной концентрацией наночастиц в объёме полимера размером 5×3×0,1 см. Концентрация наночастиц в объёме ПП составляла (масс. %): 1; 2; 3 и 5.

Раздел 2.3 посвящён методикам и оборудованию для исследования оптических, электрических, механических свойств и радиационной стойкости нанокомпозитов.

Исследование оптических свойств проводили путём регистрации спектров диффузного отражения (ρ_λ) и их изменение после облучения ($\Delta\rho_\lambda$) в вакууме до и после облучения потоком электронов в установке – имитаторе условий космического пространства «Спектр» без выноса образцов в атмосферу

(*in situ*), что позволяло избежать взаимодействия образованных дефектов с газами. Схема измерений приведена на рисунке 2. Исследуемые нанокомпозиты закрепляли в алюминиевых подложках диаметром 28 мм, которые выступали в качестве отражающего слоя.

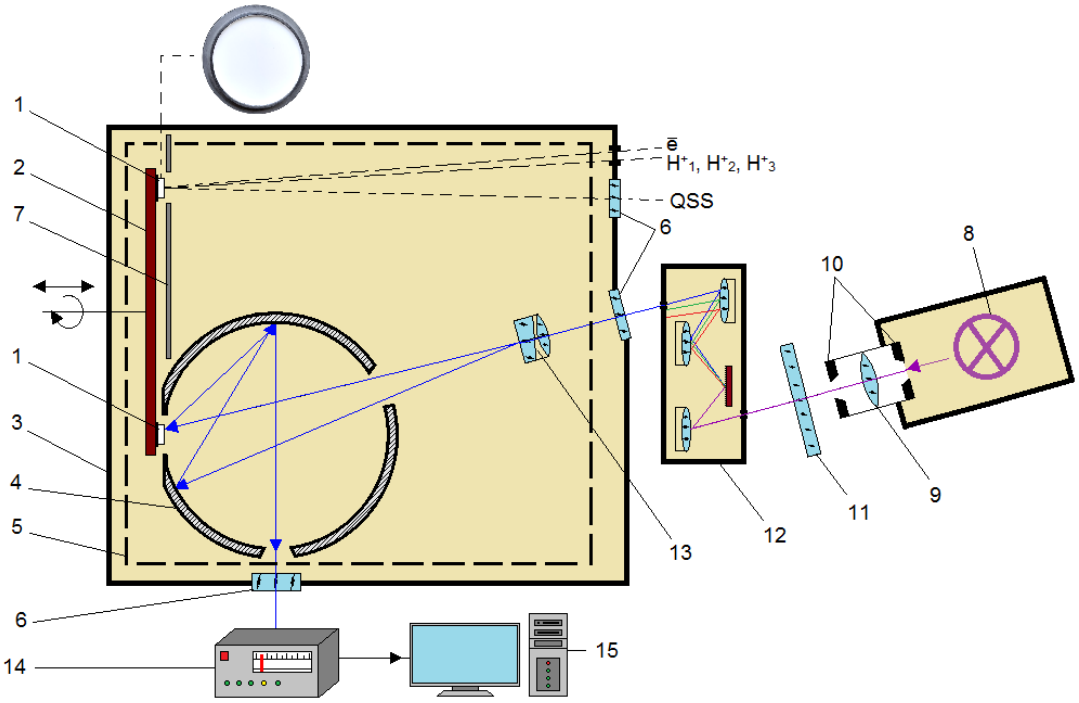

Рисунок 2 – Схема измерения спектров диффузного отражения на установке «Спектр»: 1 – поворотный столик; 2 – исследуемый образец; 3 – защитный экран; 4 – монохроматор; 5 – блок светофильтров; 6 – апертурные диафрагмы; 7 – галогеновая лампа; 8 – поворотное зеркало; 9 – ксеноновая лампа; 10 – фокусирующая линза; 11 – входное окно; 12 – поворотное зеркало; 13 – вакуумная камера; 14 – регистрирующая аппаратура; 15 – блоки питания; 16 – фотоприёмные устройства; 17 – выходное окно; 18 – интегрирующая сфера; 19 – экран; O_1 – входное отверстие; O_2 – измерительное отверстие; O_3 – выходное отверстие

Регистрацию спектров ρ_λ осуществляли в диапазоне 0,2 – 2,5 мкм. Анализ проводили по площади полос поглощения, коэффициенту $\Delta\rho_\lambda$ в максимуме полос и изменению интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения Δa_s.

Облучение проводили электронами с энергией E=30 кэВ, потоком $\varphi=5\cdot10^{12}$ см$^{-2}$с$^{-1}$, флюенсом $\Phi=1-3\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ в вакууме $2\cdot10^{-6}$ торр при Т=300 К. Пробег электронов такой энергии в ПП не превышает 10 мкм, что значительно меньше толщины образцов, составляющей 1 мм. Поэтому изменения в спектрах ρ_λ после облучения определяются изменениями только в образцах ПП из-за появления радиационных дефектов и соответствующих им полос поглощения. Разностные спектры $\Delta\rho_\lambda$ можно рассматривать как спектры поглощения, наведенного облучением.

Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения a_s и его изменение после облучения Δa_s являются рабочими характеристиками для

оценки стабильности оптических свойств материалов, используемых в космическом пространстве. Коэффициент a_s рассчитывали по 23 точкам, длины волн которых соответствуют равноэнергетическим участкам спектра излучения Солнца.

Регистрацию спектров диффузного отражения в атмосфере осуществляли на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus. ИК-Фурье спектрометр Shimadzu IRTracer-100 использовали для регистрации спектров пропускания в ИК-области, а рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6100 – для проведения рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа.

Исследование электрических свойств заключалось в измерении поверхностного сопротивления нанокомпозитов до и после облучения потоком электронов. На поверхность образцов напыляли медные проводящие контакты магнетронным способом при помощи установки EPOS-PVD. Поверхностное сопротивление регистрировали широкополосным анализатором иммитанса Е7-28 при комнатной температуре в атмосфере. Механические испытания проводили на разрывной машине Instron 3365.

В разделе 2.4 приведены выводы по второй главе.

В третьей главе выполнен анализ структуры нанопорошков. Исследованы спектры диффузного отражения ПП до и после модифицирования наночастицами и их изменение после облучения потоком электронов с энергией 30 кэВ, флюенсом от $1 \cdot 10^{16}$ до $3 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$. Выполнено разложение полос поглощения, образующихся после облучения, в УФ, видимой и ближней ИК областях на элементарные составляющие с интерпретацией природы каждой элементарной полосы. Рассмотрено смещение края оптического поглощения после модифицирования. Исследованы спектры пропускания в ИК области ПП до и после модифицирования и облучения. Определены типы и оптимальные концентрации наночастиц для повышения радиационной стойкости ПП, описаны механизмы увеличения радиационной стойкости.

В разделе 3.1 приведены данные рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа используемых нанопорошков (рисунок 3). Установлено, что нанопорошки обладают следующей кристаллической структурой: Al_2O_3 – 81% кубическая (a=7,932) и 19% гексагональная (a=4,76, c=12,99), SiO_2 –аморфная модификация, ZrO_2 – 90% тетрагональная (a=b=3,603, c=5,153) и 10% моноклинная (a=5,158, b=5,188, c=5,328), MgO – кубическая (параметр решетки a = 4,227, расчетная плотность = 3,544 $г/см^3$); TiO_2 – тетрагональная: 98,74 масс.% рутила (a=4,587, c=2,953, расчетная плотность 4,182 $г/см^3$) и 1,26 масс.% анатаза (a=3,697, c=9,679); ZnO – гексагональная (a=b=3,25, c=5,206).

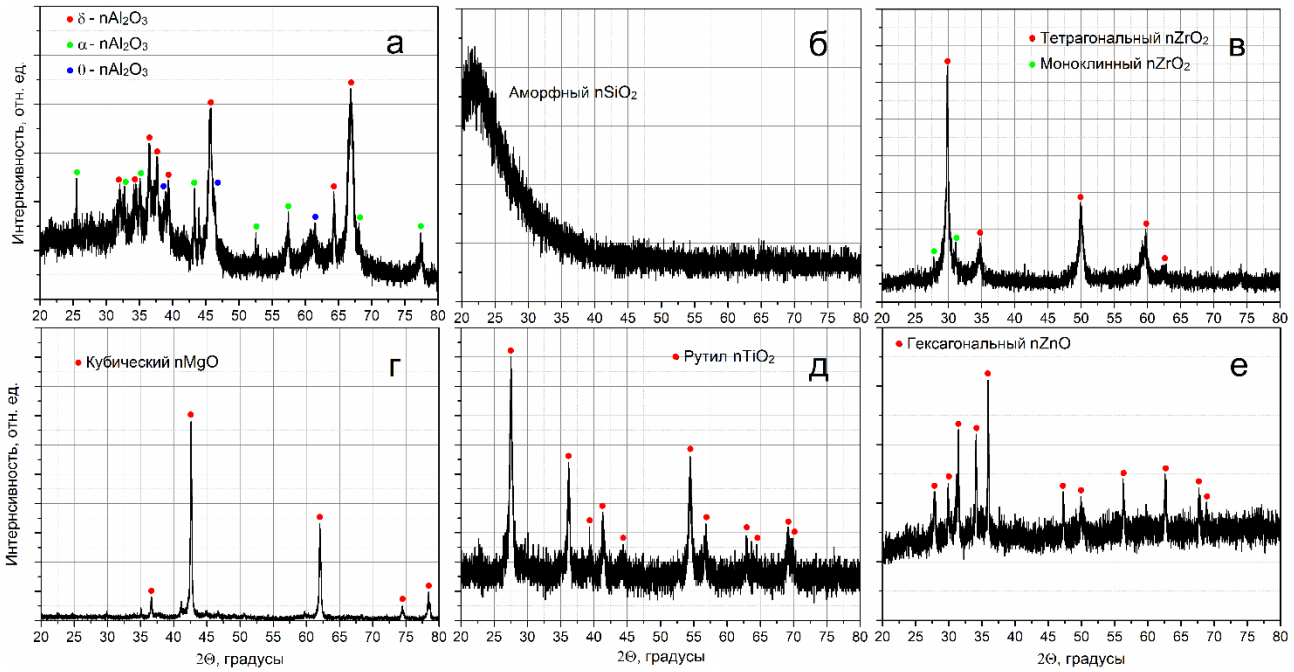

Рисунок 3 – Рентгенограммы нанопорошков: а-Al_2O_3, б-SiO_2, в-ZrO_2, г-MgO, д-TiO_2, е-ZnO

В разделе 3.2 рассмотрены ИК спектры пропускания образцов ПНК и исходного ПП. В полипропилене наблюдаются ярко выраженные, характерные полосы поглощения: маятниковые, деформационные, валентные симметричные колебания CH_2, CH_3 групп. В спектрах регистрируются полосы, характерные для смешанных валентных, деформационных и скелетных колебаний С–О, валентных колебаний С=О, также полосы ОН – групп. В ИК-Фурье спектрах после модифицирования наночастицами можно выделить область от 450 $см^{-1}$ до 1500 $см^{-1}$. Изменения в данной области характеризуются колебаниями, характерными для оксидных нанопорошков. Спектры облученных электронами образцов аналогичны исходным спектрам. После облучения происходит небольшое уменьшение пропускания всех характеристических полос по сравнению с необлученными образцами. Это указывает на незначительные структурные изменения в результате облучения.

В разделе 3.3 оценена радиационная стойкость немодифицированного ПП. На рисунке 4 приведены спектры диффузного отражения ПП после облучения электронами.

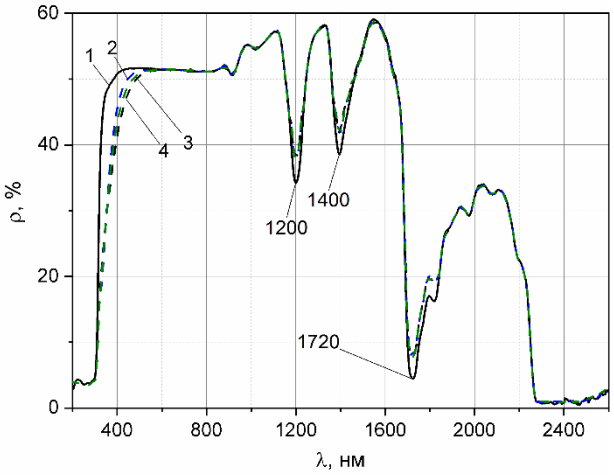

Рисунок 4 – Спектры диффузного отражения образца полипропилена: 1 – до облучения, после облучения электронами при $Ф$ равном: 2 – $1 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$, 3 – $2 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$, 4 – $3 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$

Полосы поглощения при 1200, 1400, 1720 нм в исследуемом ПП определяются первым и вторым обертонами молекулярных групп СН,

CH_2, CH_3 и хемосорбированными OH– группами.

В УФ и видимой областях спектра происходит значительное уменьшение коэффициента отражения. Разложение спектров $\Delta\rho_\lambda$ облученного образца (Φ=1·10^{16} – 3·10^{16} см$^{-2}$) на элементарные составляющие Гауссовой формы в области 2 – 4,5 эВ дает 8 полос поглощения при 2,55; 2,73; 2,91; 3,1; 3,28; 3,45; 3,62 и 3,81 эВ (рисунок 5).

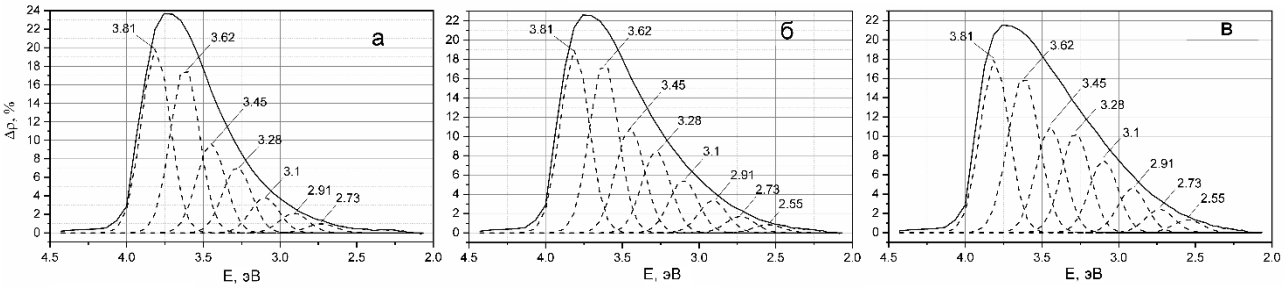

Рисунок 5 – Спектры наведенного поглощения и их разложение на элементарные составляющие ПП после облучения флюенсом электронов: а – 1·10^{16} см$^{-2}$, б – 2·10^{16} см$^{-2}$, в – 3·10^{16} см$^{-2}$

В настоящих исследованиях впервые установлена линейная зависимость энергии полос поглощения от массы радикалов образованных в ПП при облучении электронами и регистрации спектров поглощения в вакууме на месте облучения (рисунок 6). Эта зависимость коррелирует с ранее полученной аналогичной зависимостью для полиэтилена, с теорией рассеяния света Ми и с полученными экспериментально аналогичными закономерностями на неорганических щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК).

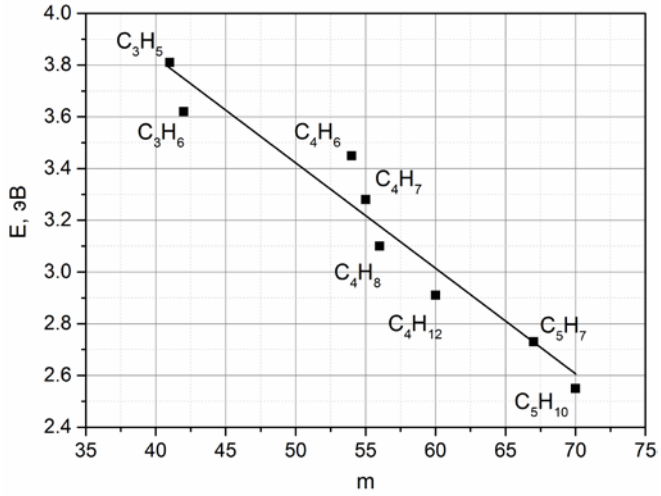

Рисунок 6 – Определение массы и типа образованных при облучении ПП радикалов по их энергии полос поглощения

Для энергии полос при 2,55; 2,73; 2,91; 3,1; 3,28; 3,45; 3,62 и 3,81 эВ массы радикалов составляют: 70, 67, 60, 56, 55, 54, 42, 41 соответственно. Этим значениям массы отвечают радикалы –C_3H_5– (m=41), –C_3H_6– (m=42), –C_4H_6– (m=54), –C_4H_7– (m=55), –C_4H_8– (m=56), –C_4H_{12}– (m=60), –C_5H_7– (m=67), –C_5H_{10}– (m=70). Радикалы – C_4H_{12} – не являются элементом основной цепи, в отличии от вышеуказанных. Их появление может быть следствием объединения четырёх молекул CH_3, образованных из первичных радикалов –C_3H_5– и –C_4H_6–.

Деградация спектров отражения полипропилена в УФ и видимой области при облучении определяется, главным образом, разрывами основной цепи с образованием радикалов, которые могут далее распадаться на радикалы меньшей массы и такие продукты как пропилен и пропан.

В разделе 3.4 исследовано изменение оптических свойств ПП после модифицирования наночастицами. Модифицирование ПП наночастицами приводит к уменьшению коэффициента отражения в одних областях спектра и увеличению в других относительно немодифицированного полимера (рисунок 7). Изменения обусловлены несколькими особенностями самих нанопорошков: размерами и удельной поверхностью наночастиц, собственными и примесными точечными дефектами в нанопорошках, поглощающими в УФ и видимой областях. В ближней ИК области спектров уменьшение коэффициента отражения связано с хемосорбированными газами и ОН–группами, обертонными и комбинационными колебаниями в ПП. Увеличение коэффициента отражения относительно исходного ПП может быть обусловлено большим значением коэффициента рассеяния некоторых нанопорошков.

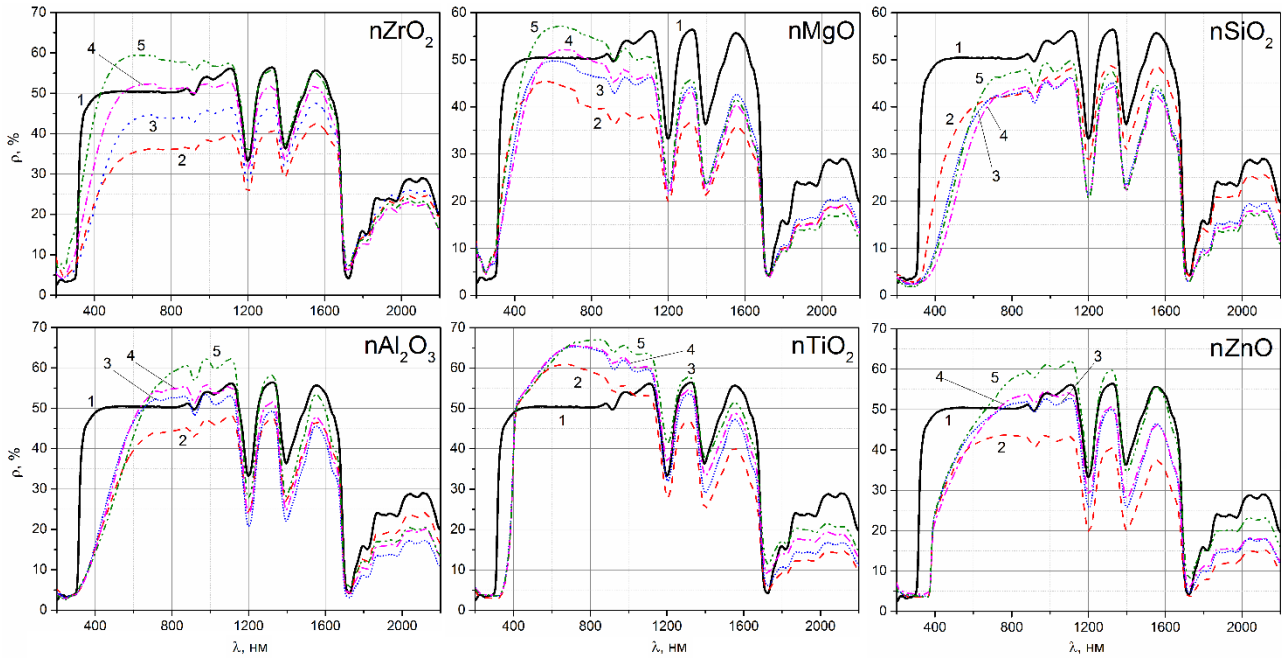

Рисунок 7 – Спектры ρ_λ исходного ПП (1) и модифицированного наночастицами (масс. %): 2-1; 3-2; 4-3; 5-5

При увеличении концентрации наночастиц от 1 до 5 масс. % коэффициент отражения возрастает. Наибольшее увеличение отражательной способности в видимой и частично в ближней ИК – областях спектра происходит у ПП, модифицированного наночастицами TiO_2 (до 15% при С=5 масс. %). Этот нанопорошок обладает одним из наибольших значений удельной поверхности (150 $м^2/г$) и среднего размера частиц (60 нм) среди других нанопорошков.

Удельная поверхность нанопорошков, используемых при модифицировании ПП, является определяющим фактором в значениях отражательной способности полученных нанокомпозитов: чем больше удельная поверхность, тем больше отражательная способность в области от края основного поглощения до 1100 – 1150 нм.

Нанопорошок SiO_2 обладает удельной поверхностью близкой к ее значениям для нанопорошков TiO_2 и Al_2O_3. Но его введение в ПП приводит к

значительному уменьшению отражательной способности. Такое его влияние, вероятно, обусловлено аморфным состоянием.

Введение диэлектрических наполнителей ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, MgO в объём ПП приводит к изменению угла наклона края оптического поглощения и его смещению в коротковолновую область спектра, а модифицирование полупроводниковыми наночастицами TiO_2 и ZnO – в более длинноволновую область. Данный эффект объясняется величиной запрещённой зоны (E_g) нанопорошков. На рисунке 8 приведены значения E_g для образцов ПП/TiO_2 с различной концентрацией наночастиц.

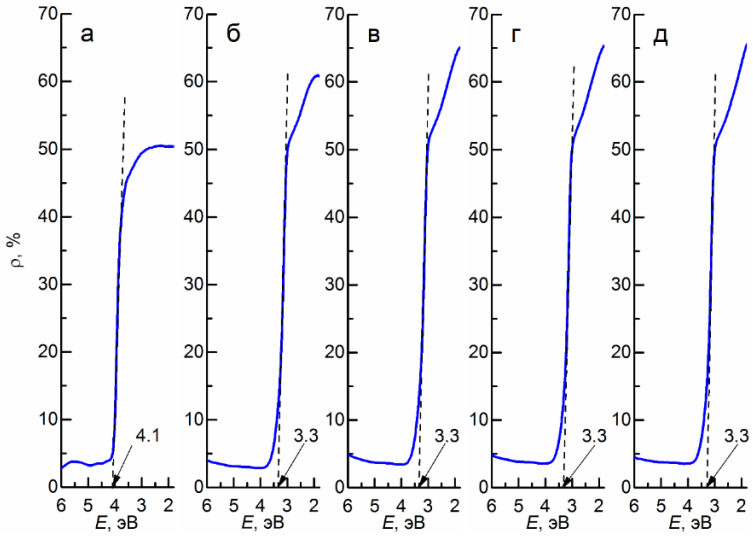

Рисунок 8 – Определение ширины запрещенной зоны исходного ПП (а) и модифицированного наночастицами TiO_2 при концентрации (масс. %):1(б), 2(в), 3 (г), 5 (д)

Расчеты по экспериментальным данным показали, что в исходном состояние величина E_g полипропилена составляет 4.1 эВ. Его модифицирование наночастицами TiO_2 любой концентрации в диапазоне 1 – 5 масс. % приводит к одинаковому смещению E_g до значения 3.3 эВ – на 0.8 эВ.

На рисунке 9 приведены зависимости значений E_g ПП модифицированного различными нанопорошками от их концентрации. Введение нанопорошков ZrO_2 и MgO приводит к смещению края оптического поглощения в коротковолновую область, модифицирование нанопорошком Al_2O_3 любой концентрации не изменяет величины E_g, а модифицирование нанопорошками TiO_2, ZnO и SiO_2 – в длинноволновую область.

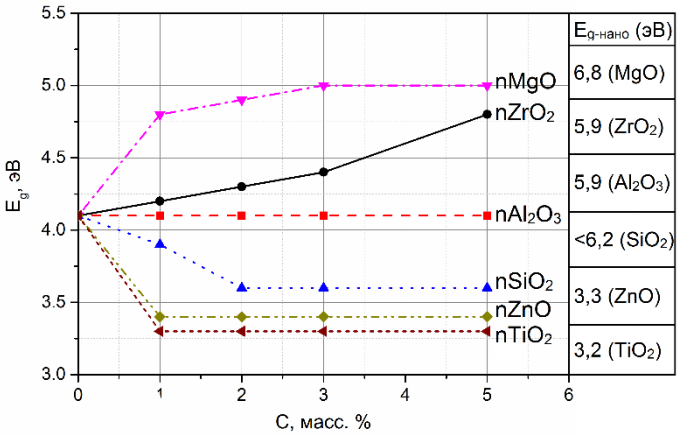

Рисунок 9 – Зависимость ширины запрещённой зоны ПП при модифицировании от типа и концентрации наночастиц

Полученные результаты свидетельствуют о том, что электрические характеристики ПП можно изменять путём модифицирования его наночастицами различных оксидных соединений от значений, соответствующих диэлектрикам до значений, соответствующих полупроводникам. Полученные результаты показывают, что для

полупроводниковых нанопорошков значения E_g близки к значениям для ПП, модифицированного этими нанопорошками (рисунок 8, 9). Смещение края оптического поглощения образцов ПП, модифицированных полупроводниковыми нанопорошками TiO_2 и ZnO, является привлекательным для использования в фотокатализе.

Разделы 3.5 и 3.6 посвящены анализу радиационной стойкости при облучении электронами ПП, модифицированного наночастицами. Анализ проводился путём расчета площади полос поглощения, коэффициента $\Delta\rho_\lambda$ в максимуме данных полос, интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения a_s и его изменения после облучения Δa_s.

После облучения электронами спектры отражения изменяются так, что в разностных спектрах $\Delta\rho_\lambda$, полученных вычитанием спектров облученных образцов из спектров до облучения (рисунок 10), проявляется полоса поглощения сложной формы в диапазоне 200-700 нм. Образовавшиеся дефекты связаны только с изменениями в цепочках полимеров.

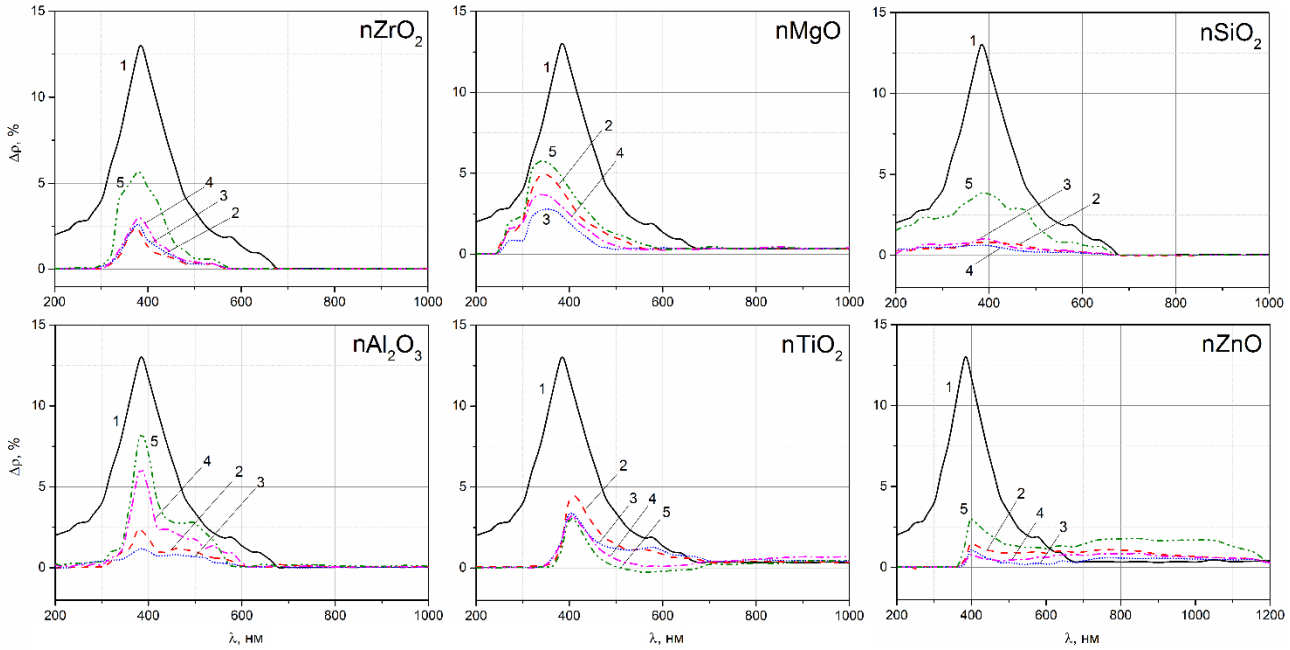

Рисунок 10 – Спектры $\Delta\rho_\lambda$ после облучения электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом $2\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ исходного ПП (1) и модифицированного наночастицами оксидных соединений различной концентрацией (масс. %): 2-1; 3-2; 4-3; 5-5

Лучший модификатор определяется коэффициентом эффективности, рассчитанным по соотношениям 1 и 2:

$$K_{эфф}(\Delta a_s) = \frac{\Delta a_{s0}}{\Delta a_{s-нано}} \qquad (1)$$

где $K_{эфф}(\Delta a_s)$ – коэффициент эффективности, рассчитанный по значениям Δa_s; Δa_{s0} – значение Δa_s немодифицированного ПП; $\Delta a_{s\text{-}нано}$ – значение Δa_s ПП, модифицированного наночастицами.

$$K_{эфф}(\Delta\rho_\lambda) = \frac{\Delta\rho_0}{\Delta\rho_{s-нано}} \qquad (2)$$

где $K_{эфф}(\Delta\rho_\lambda)$ – коэффициент эффективности, рассчитанный по значениям $\Delta\rho_\lambda$ в максимуме полосы поглощения; $\Delta\rho_0$ – значение $\Delta\rho_\lambda$ немодифицированного ПП; $\Delta\rho_{s\text{-}нано}$ – значение $\Delta\rho_\lambda$ ПП, модифицированного наночастицами.

При оптимальных значениях концентрации (таблица 2), введенных в ПП наночастиц $K_{эфф}(\Delta\rho_\lambda)$ составил: 5,6 (ZrO_2), 11 (Al_2O_3), 21 (SiO_2), 4,6 (MgO), 4,2 (TiO_2), 16,4 (ZnO). Площадь интегральной полосы уменьшилась в модифицированном ПП в: 9,8 (ZrO_2), 10 (Al_2O_3), 13 (SiO_2), 4 (MgO), 8,1 (TiO_2), 5,5 (ZnO) раз.

Лучшим модификатором для увеличения радиационной стойкости ПП является нанопорошок SiO_2 ($K_{эфф}(\Delta a_s)$=19, рисунок 11), за ним следует нанопорошок Al_2O_3 ($K_{эфф}(\Delta a_s)$=9,5) и нанопорошки TiO_2, ZnO и MgO ($K_{эфф}(\Delta a_s)$=6,13; 5,76 и 5,43 соответственно). Наименее эффективным является модифицирование ПП наночастицами ZrO_2 ($K_{эфф}(\Delta a_s)$=3,17).

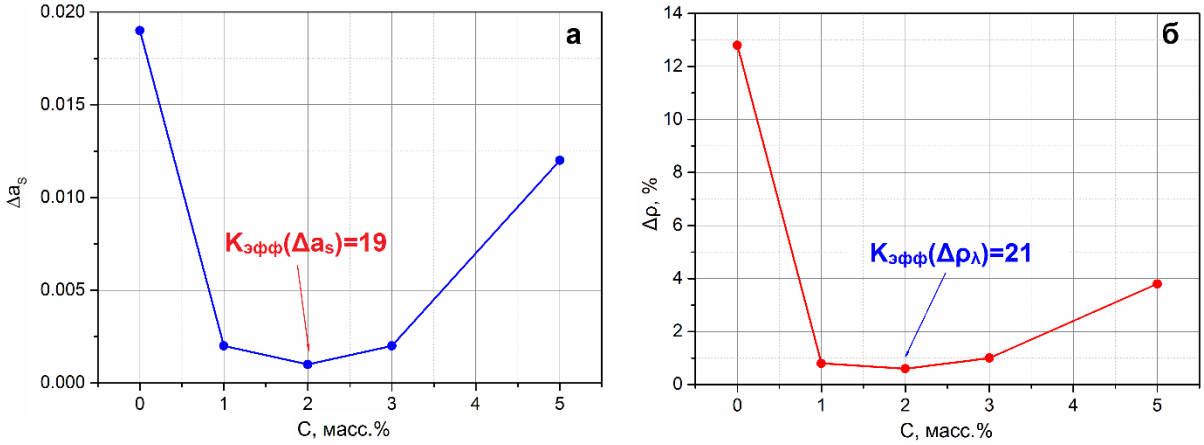

Рисунок 11 – Зависимости изменений интегрального коэффициента поглощения Δa_s (а) и коэффициента диффузного отражения $\Delta\rho$ в максимуме полосы поглощения 380 нм (б) от концентрации наночастиц SiO_2 после облучения электронами (E=30 кэВ, Φ=$2\cdot10^{16}$см$^{-2}$) модифицированного ПП

Проведен анализ влияния типа используемых наночастиц, размера, удельной поверхности и концентрации на стойкость ПП к воздействию электронов. Значения анализируемых параметров приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние размеров, удельной поверхности и концентрации наночастиц на радиационную стойкость ПП

Тип наночастиц	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	ZnO	MgO	ZrO_2
R, нм	10-12	20-40	50-70	50	60	30
$S_{уд}$, м^2/г	180-220	100-130	150	20	26	25
Δa_s	0,001	0,002	0,0031	0,0033	0,0035	0,006
С, масс. %	2	2	5	2	2	1

Наименьшее изменение коэффициента поглощения Δa_s у образца, модифицированного наночастицами SiO_2. Такой нанопорошок обладает наибольшей удельной поверхностью (180-220 м^2/г), на которой происходит релаксация дефектов, и наименьшим размером частиц (10-12 нм). Нанопорошок

SiO_2 характеризуется аморфной структурой. За ним следует нанопорошок Al_2O_3 с кубической кристаллической структурой, размером частиц 20-40 нм и удельной поверхностью 100-130 $м^2/г$, Изменение интегрального коэффициента поглощения ПП, модифицированного нанопорошком SiO_2 в 2 раза меньше по сравнению с модифицированием нанопорошком Al_2O_3. Далее по эффективности модифицирования следуют наполнители TiO_2, ZnO и MgO, для которых характерны размеры наночастиц 50-70, 50, 60 нм и удельная поверхность 150, 20, 26 соответственно. Данные наполнители обладают близкими значениями Δa_s (от 0,0031 до 0,0035), вероятно это связано с близкими значениями размеров нанопорошков. Наибольшим изменением коэффициента a_s обладают образцы ПП, модифицировыанные наночастицами ZrO_2 (0,006). Этот нанопорошок обладает размером частиц 30 нм, удельной поверхностью 25 $м^2/г$ и тетрагональной структурой.

Увеличение радиационной стойкости при модифицировании полимера наночастицами может происходить за счет следующих процессов (рисунок 12):

1. Наночастицы за счёт большого отношения площади поверхности к объему обладают высокой способностью выступать в качестве стока радиационных дефектов, образованных действием излучений;

2. При воздействии излучения в полимере происходит разрыв химических связей. Наночастицы могут встраиваться в эти разрывы, препятствуя деструкции полимера, образуя органокерамические комплексы, вследствие чего дефектообразование будет снижено;

3. Наночастицы могут выступать в качестве защитного слоя, который обладает большей радиационной стойкостью относительно полимера и во время облучения поглощать часть падающего излучения, что также приведет к меньшему дефектообразованию в полимере.

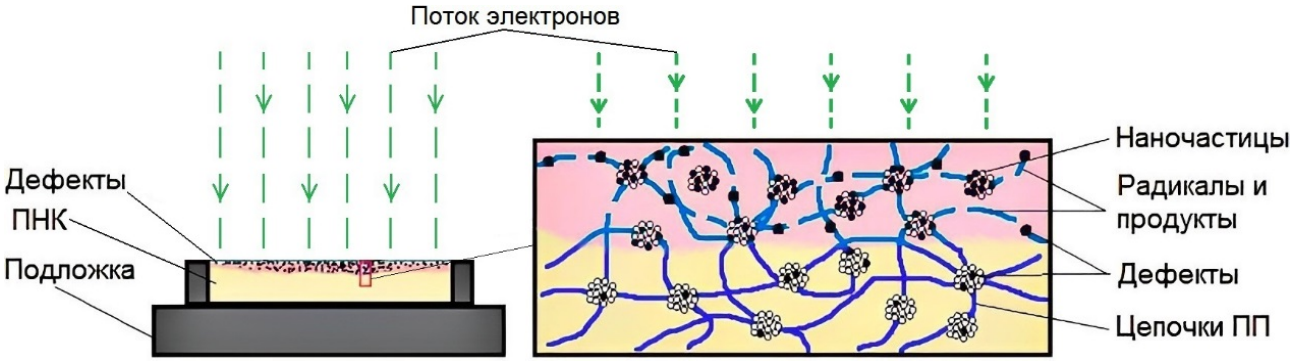

Рисунок 12 – Схема процессов, протекающих в образцах ПНК после облучения электронами

В разделе 3.7 приведены выводы по третьей главе.

В четвертой главе проанализированы результаты измерений поверхностного сопротивления образцов ПНК до и после облучения электронами с энергией 30 кэВ, флюенсом $Ф=2\cdot10^{16}$ $см^{-2}$. Проведены механические испытания исследуемых ПНК на основе ПП, модифицированного наночастицами ZrO_2, SiO_2, Al_2O_3, MgO, TiO_2 и ZnO.

В разделе 4.1 представлены результаты исследований электрических свойств исходного ПП и образцов ПП+SiO_2, ПП+Al_2O_3, ПП+TiO_2 до и после облучения электронами. На рисунке 13 приведены зависимости поверхностного сопротивления модифицированных образцов полипропилена от концентрации наночастиц.

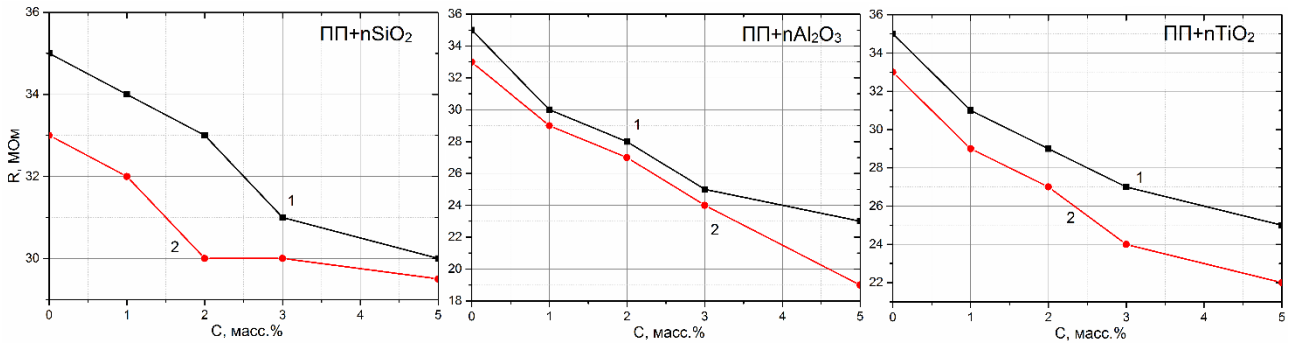

Рисунок 13 – Зависимость поверхностного сопротивления от концентрации наночастиц в объёме ПП: 1 – до облучения, 2 – после облучения

Зависимости сопротивления от концентрации наночастиц исходных и облученных образцов ПП+$nTiO_2$ и ПП+nAl_2O_3 близки к линейным. Для образца ПП+$nSiO_2$ они близки к экспоненциальной зависимости. Отличия абсолютных значений исходных и модифицированных образцов ПП не большие.

С увеличением концентрации наночастиц от 1 до 5 масс. % сопротивление модифицированных образцов уменьшается. Уменьшение происходит без экстремальных значений. У немодифицированного образца оно составляет 35 МОм. После модифицирования уменьшается до 30, 25 и 23 МОм для наночастиц SiO_2, TiO_2 и Al_2O_3 соответственно. Максимальные изменения удельного сопротивления зарегистрировано у образца ПП+Al_2O_3: оно уменьшается от 35 МОм до 23 МОм при увеличении концентрации до 5 масс. %. После облучения зарегистрировано уменьшение поверхностного сопротивления. Максимальные изменения характерны для того же образца ПП+Al_2O_3 – от 23 до 19 МОм.

Нанопорошки SiO_2 и Al_2O_3 являются диэлектриками с низкой электропроводностью, для них характерен квантовый размерный эффект. Он проявляется в появлении дискретных электронных уровней, связанных с ограничением длины свободного пробега электронов, что приводит к уменьшению электропроводности.

На проводимость исследуемых композитов может влиять фазовое состояние нанопорошков: наночастицы Al_2O_3 и TiO_2 обладают кристаллической структурой, наночастицы SiO_2 – находятся в аморфном состоянии.

Полимерные цепи не участвуют в переносе электрических зарядов. Электропроводность может повышаться за счёт контактных явлений на границе наполнитель-полимер и наличия низкомолекулярных примесей, которые являются источниками свободных ионов.

Увеличение проводимости связанно с тем, что в образцах происходит разрыв полимерных цепей после облучения электронами, вследствие чего

увеличивается количество свободных радикалов и ненасыщенных связей. Также при облучении происходит образование сопряжённых двойных связей, которые обуславливают повышение проводимости.

Малое изменение проводимости после облучения электронами определяется тем, что ее измерение осуществляли не во время, а после облучения и пребывания облученных образцов в атмосфере. За это время, равное нескольким суткам, в образцах могли произойти релаксационные процессы, а также взаимодействие газов атмосферы с образованными при облучении дефектами.

Раздел 4.2 посвящён механическим испытаниям образцов ПНК на разрыв. На рисунке 14 приведены зависимости прочности (1) и предела текучести (2) от концентрации наночастиц в объёме ПП. У образцов ПП, модифицированного наночастицами наблюдается увеличение предела текучести до 19% и прочности на растяжение до 5,5% относительно исходного ПП. При этом снижается относительное удлинение с увеличением концентрации наночастиц. Такие изменения могут быть вызваны передачей напряжений от матрицы к наполнителю.

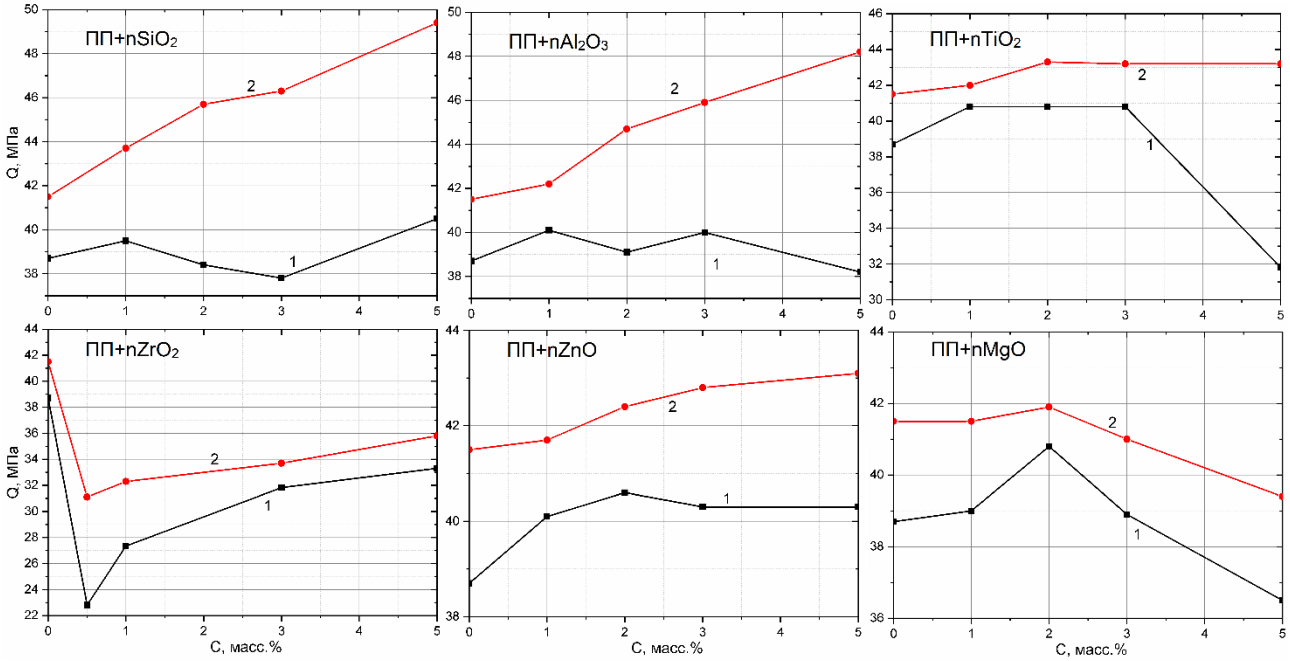

Рисунок 14 – Зависимости прочности (1) и предела текучести (2) от концентрации наночастиц в объёме ПП

За счёт высокой удельной поверхности наночастицы имеют большую поверхность контакта с полимером, вследствие чего образуется прочная адгезионная связь. Наибольшими значениями предела текучести обладает ПП, наполненный SiO_2 (180-220 $м^2/г$, 10-12 нм). Его предел текучести составил 49,4 Мпа. Для Al_2O_3 (100-130 $м^2/г$, 20-40 нм) он равен 48,2 МПа, для TiO_2 (150 м2/г, 50-70 нм) – 43,1 МПа. Прочность полимера возрастает с переходом полимера в систему тонких плёнок.

Для образцов ПП+$nZrO_2$ и для отдельных концентраций для образцов с другими типами наночастиц наблюдается снижение предела текучести и

прочности на растяжение, что может быть обусловлено неравномерным распределением наночастиц в объёме ПП и образованием агломератов микронного диапазона из наночастиц.

В разделе 4.3 приведены выводы по четвёртой главе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведены исследования оптических, электрических, механических свойств и радиационной стойкости полипропилена исходного и модифицированного наночастицами оксидных соединений (ZrO_2, Al_2O_3, SiO_2, MgO, TiO_2, ZnO).

Модифицирование ПП нанопорошками приводит к изменению отражательной способности в диапазоне длин волн от 200 до 2500 нм, смещению края оптического поглощения, уменьшению поверхностного электрического сопротивления, увеличению механической прочности и предела текучести, снижению относительного удлинения.

Облучение модифицированного наночастицами полипропилена флюенсом электронов $\Phi=2\cdot10^{16}$см$^{-2}$ с энергией E=30 кэВ приводит к изменениям оптических и электрических свойств в приповерхностном слое, толщиной порядка 10 мкм. При этом регистрируется высокая радиационная стойкость модифицированного ПП относительно исходного.

Основные результаты работы:

1. В УФ и видимой областях спектра, облученного ПП, происходит значительное уменьшение коэффициента отражения за счёт разрыва химических связей и образования свободных радикалов. Зависимость энергии полос поглощения радикалов от их массы подчиняется линейному закону.

2. Полосы поглощения в ближней ИК области ПП при 1200, 1400 и 1720 нм определяются колебаниями первого и второго обертона CH, CH_2 и CH_3-групп и сорбированными на поверхности OH – группами.

3. Удельная поверхность нанопорошков является определяющим фактором в значениях отражательной способности полученных нанокомпозитов: чем больше удельная поверхность, тем больше отражательная способность модифицированного ПП в области от края оптического поглощения до 1100 – 1150 нм.

4. Модифицирование ПП полупроводниковыми наночастицами TiO_2 и ZrO_2 любой концентрации от 1 до 5 масс. % приводит к изменению ширины запрещённой зоны до значений, соответствующих нанопорошкам.

5. Лучшим модификатором для увеличения стойкости ПП к воздействию электронов является нанопорошок SiO_2 (увеличение до 19 раз), который имеет наименьший размер частиц (10-12 нм), характеризуется аморфной структурой и обладает наибольшей удельной поверхностью (180-220 м^2/г), на которой происходит релаксация дефектов.

6. ИК-Фурье спектры облученных электронами ПНК аналогичны спектрам до облучения. Зарегистрировано небольшое снижение пропускания всех характеристических полос по сравнению с необлученными образцами, что указывает на незначительные структурные изменения в результате облучения.

7. Снижение поверхностного сопротивления модифицированного наночастицами ПП после облучения может определяться образованием двойных сопряжённых связей, разрывом полимерных цепей, вследствие чего увеличивается количество свободных радикалов, свободных электронов и ненасыщенных связей.

8. Улучшение механических свойств связано с передачей напряжений от ПП к наночастицам, высокой адгезионной связью между компонентами, переходом полимера в систему тонких плёнок.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Работы, входящие в перечень ВАК или индексируемые в базах данных WoS и SCOPUS:

1. Михайлов М.М. Оптические свойства и радиационная стойкость жидкого стекла Li_2SiO_3, модифицированного наночастицами SiO_2 / М.М. Михайлов, А.Н. Лапин, С.А. Юрьев, **В.А. Горончко** // Известия вузов. Физика. – 2023. – Т. 66, № 1(782). – С. 143-144.

2. Mikhailov, M.M. Investigation of the nature of polypropylene absorption bands before and after electron irradiation / M.M. Mikhailov, **V.A. Goronchko** // Polymer Degradation and Stability. – 2022. – V. 202. – 2022.

3. Михайлов, М.М. Оптические свойства и радиационная стойкость полипропилена, модифицированного наночастицами MgO / М.М. Михайлов, **В.А. Горончко** // Космические аппараты и технологии. – 2022. – Т. 6. – № 2.

4. Михайлов, М.М. Изменение электропроводности полипропилена модифицированного наночастицами оксидных соединений / М.М. Михайлов, **В.А. Горончко** // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. – 2022. – № 6. – С. 29-33.

Переводная версия

Mikhailov, M.M. Changes in the Electrical Conductivity of Polypropylene Modified with Nanoparticles of Oxide Compounds / M.M. Mikhailov, **V.A. Goronchko** // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2022. – V. 16 – № 3. – P. 29-33.

5. Mikhailov M.M. Radiation stability of optical properties of Wollastonite powder with SiO_2 nanoparticle addition / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin, **V.A. Goronchko** // Optical Materials. – 2022. – Vol. 129. – P. 112478.

6. Михайлов М.М. Оптические свойства порошков ZnO, модифицированных наночастицами ZnO / М.М. Михайлов, А.Н. Лапин, С.А. Юрьев, **В.А. Горончко** // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65, № 8(777). – С. 3-9.

Переводная версия

Mikhailov M.M. Optical Properties of ZnO Powders Modified with ZnO Nanoparticles / M.M. Mikhailov, A.N. Lapin, S.A. Yuryev, **V.A. Goronchko** // Russian Physics Journal. – 2022. – V. 65. – P. 1239–1245.

7. Михайлов М.М. Исследование фотостойкости порошков волластонита, модифицированных наночастицами диоксида кремния / М.М. Михайлов, С.А.

Юрьев, А.Н. Лапин, **В.А. Горончко** // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65, № 9(778). – С. 141-142.

Переводная версия

Mikhailov M.M. Photoresistance of Wollastonite Powders Modified with Silicon Dioxide Nanoparticles / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin, **V.A. Goronchko** // Russian Physics Journal. – 2023. – V. 65. – P. 1575–1576.

8. Михайлов М.М. Исследование влияния последовательного облучения электронами и квантами солнечного спектра на оптические свойства порошка сульфата бария, модифицированнного наночастицами / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, А.Н. Лапин, **В.А. Горончко** // Химическая технология. – 2022. – Т. 23, № 11. – С. 478-484.

9. Михайлов, М.М. Исследование оптических свойств и радиационной стойкости полипропилена, модифицированного наночастицами Al_2O_3 / М.М. Михайлов, **В.А. Горончко**, С.М. Лебедев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 7. – С. 14-18.

Переводная версия

Mikhailov, M.M. Studying the Radiation Stability of the Optical Properties of Polypropylene Modified with Al_2O_3 / M.M. Mikhailov, **V.A. Goronchko**, S.M. Lebedev // Nanoparticles. J. Surf. Investig. – 2021. – V.15. – №4. – P. 655–659.

10. Mikhailov M.M. Optical properties degradation of wollastonite powders under the electron irradiation in vacuum / M.M. Mikhailov, S.A. Yuryev, A.N. Lapin E.Yu. Koroleva, **V.A. Goronchko** // Optical Materials. – 2021. – V. 119. – P. 111342.

11. Mikhailov, M.M. Investigation of radiation stability of optical properties of polypropylene modified with ZrO_2 nanoparticles / M.M. Mikhailov, S.M. Lebedev, A.N. Sokolovskiy, **V.A. Goronchko** // Polymer Composites. – 2019. – V.40. – P. 3050-3055.

Патент на изобретение:

Радиационно стойкий полипропилен: пат. 2767524 С1 Рос. Федерация: МПК С08К 5/01 // М.М. Михайлов, **В.А. Горончко**.

Тезисы докладов и статьи в материалах Международных и Всероссийских конференций:

1. **Горончко, В.А.** Оптические свойства и радиационная стойкость полипропилена, модифицированного наночастицами TiO_2 / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // В книге: XLVIII Гагаринские чтения 2022. Сборник тезисов работ XLVIII Международной молодёжной научной конференции. – Москва. – 2022. – С. 524-525.

2. Михайлов М.М. Об изменении оптических свойств при последовательном облучении протонами и квантами солнечного спектра порошка $BaSO_4$, модифицированного наночастицами SiO_2 / М.М. Михайлов, А.Н. Лапин, С. А. Юрьев, **В.А. Горончко**, А.И. Благовещенский // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. – 2022. – № 1-1. – С. 174-177.

3. Михайлов М.М. Исследование оптических свойств, фото- и радиационной стойкости порошка ZnO, модифицированного наночастицами SiO_2, при последовательном облучении протонами и квантами солнечного

спектра / М. М. Михайлов, А. Н. Лапин, С. А. Юрьев, **В.А. Горончко**, А.И. Благовещенский // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. – 2022. – № 1-1. – С. 178-180.

4. Михайлов М.М. Деградация наномодифицированного порошка сульфата бария при одновременном облучении протонами и квантами солнечного спектра / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, А.Н. Лапин, **В.А. Горончко** // Инновации в машиностроении: материалы докладов XIII Международной научно-практической конференции ИнМаш-2022, Барнаул, 23–25 ноября 2022 года / Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова. – Барнаул: Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, 2022. – С. 230-234.

5. Михайлов, М.М. Стабильность оптических свойств наномодифицированного порошка волластонита при действии квантов солнечного спектра / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, **В.А. Горончко**, А.Н. Лапин // Сборник тезисов докладов XIX Всероссийской конференции молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии». – Санкт-Петербург:НИЦ «Курчатовский институт», ЦНИИ КМ «Прометей». – 2022. – С. 24. XIX конференция молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии» 28-29 июня 2022.

6. Михайлов, М.М. Радиационная стойкость порошка-пигмента волластонита, модифицированного наночастицами диоксида кремния / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, **В.А. Горончко**, А.Н. Лапин // Сборник тезисов докладов XIX Всероссийской конференции молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии». – Санкт-Петербург:НИЦ «Курчатовский институт», ЦНИИ КМ «Прометей». – 2022. – С. 90. XIX конференция молодых учёных и специалистов «Новые материалы и технологии» 28-29 июня 2022.

7. **Горончко, В.А.** Изучение механических свойств полиэтилена, модифицированного наночастицами диоксида кремния / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // В книге: XLVII Гагаринские чтения 2021. Сборник тезисов работ XLVII Международной молодёжной научной конференции. – Москва. – 2021. – С. 996.-997.

8. Михайлов М.М. Сравнение спектров диффузного отражения порошка волластонита с оксидными порошками пигментами / М.М. Михайлов, С.А. Юрьев, А.Н. Лапин, **В.А. Горончко** // Российская наука в современном мире: Сборник статей XLI Международной научно-практической конференции, Москва, 15 октября 2021 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Актуальность.РФ", 2021. – С. 42-43.

9. Михайлов, М.М. Исследование оптических свойств и радиационной стойкости полипропилена, модифицированного наночастицами диоксида кремния / М.М. Михайлов, **В.А. Горончко** // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. – 2021. – № 1. – С. 188-191.

10. **Горончко, В.А.** Исследование ИК-спектров полиэтилена модифицированного наночастицами ZrO_2 / В.А. Горончко // Научное и образовательное пространство: перспективы развития: Материалы XVI Междунар. науч.-практ. конф. – Чебоксары: ЦНС «Интерактив плюс», 2020.

11. **Горончко, В.А.** Изучение ИК-спектров полипропилена модифицированного наночастицами ZrO_2 / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // Сборник избранных статей научной сессии ТУСУР. – 2020. – № 1-1. – С. 229-232.

12. **Горончко, В.А.** Изучение оптических свойств и радиационной стойкости полиэтилена модифицированного наночастицами Al_2O_3 / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, «Полифункциональные химические материалы и технологии». – 2019. – С. 196.

13. **Горончко, В.А.** Исследование механических свойств полиэтилена модифицированного наночастицами диоксида циркония: / В.А. Горончко, М.М. Михайлов // – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, «Сборник избранных статей ТУСУР». – 2018. – С. 320.