

Фторполимерные нанообъекты, полученные в плазме высоковольтного разряда

В. Г. Куравый, Л. Н. Игнатъева, А. Ю. Устинов, Т. А. Кайдалова,
И. А. Ткаченко, Г. А. Зверев, В. М. Бузник

В плазме высоковольтного разряда, способом одновременной деструкции железосодержащих электродов и, размещенного между ними, политетрафторэтилена (ПТФЭ) получен порошок. Он содержит нанокристаллиты и сферические наночастицы, цепочечные фрагменты надмолекулярных структур ПТФЭ, нанодисперсную составляющую, из наночастиц размерами менее 2 нм, покрывающего более крупные наночастицы. Нанокристаллиты и сферические наночастицы составлены из более мелких частиц размерами 2 – 5 нм, содержащих фтор, углерод, кислород, железо, и имеют слоистое строение. На их поверхности присутствуют поры диаметром менее 2 нм. Нанодисперсная часть порошка, составленная из частиц размерами 2 – 5 нм, содержит углерод и фтор. В общий состав продукта входят ПТФЭ, трифторид железа, оксифторид железа, фторированный и алифатический углерод. Наночастицы содержат менее 6 % железа в виде фторидов и оксифторидов. Оставшаяся часть содержит соединения углерода с фтором и кислородом в виде молекул ПТФЭ и фторированного и алифатического углерода. Полученный продукт обладает аномально большой коэрцитивной силой и не достигает магнитного насыщения в магнитных полях, вплоть до 60 000 Э.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, плазма, наночастицы, ультрадисперсное вещество, электронная микроскопия, магнитные свойства.

The nanodispersed powder was obtained using the combined destruction of polytetrafluoroethylene (PTFE) and ferrous electrodes in high voltage discharge plasma. The powder contains nanocrystals and spherical nanoparticles, chained fragments of PTFE supermolecular structures, around nanoparticles location ultranodispersion component. Ultrananodispersion component consists from particles in the size less than 2 nm. Nanocrystals and sphere nanoparticles are compounded of smaller particles in the dimensions 2 – 5 nm, contain fluorine, carbon, oxygen, iron. Content of iron in the nanocrystals is less 6%. The pores in diameter less than 2 nanometers are on nanocrystals and sphere nanoparticles surface. The ultrananodispersion part of a powder contains carbon and fluorine. The whole of powder contains PTFE, FeF₃, FeOF, fluorinated carbon, soot. The received yield possesses anomalously major coercive force and does not reach magnetic saturation in magnetic fields, up to 60 000 Oe.

Key words: polytetrafluoroethylene, plasma, nanoparticles, ultrananodispersion material, electron microscopy, magnetic properties.

Введение

Хорошо известный и используемый в различных сферах деятельности человека фторуглеродный материал ПТФЭ в последнее время получил новые возможности применения благодаря успешным работам по получению его модифицированных форм и материалов на их основе [1]. В первую очередь это порошки, получаемые путем деструкции ПТФЭ. Ва-

рьюя методы деструкции ПТФЭ, можно получать материалы различного строения и степени дисперсности, вплоть до наноразмера [2]. К таким материалам можно отнести нанодисперсный ПТФЭ-FORUM, полупроводящий парамагнитный резонанс-чувствительный материал [3]. Материал FORUM® нашел применение в качестве ресурсосберегающей добавки к моторным маслам [1]. Путем термической деструкции ПТФЭ, но в иных, чем FORUM условиях, получен

порошок ФЛУРАЛИТ [4], волокнисто-пористый материал “Грифтекс” получают методом лазерной абляции ПТФЭ [5], используя испарение ПТФЭ в вакууме — различные ПТФЭ плёнки [6]. Традиционно используемым способом деструкции ПТФЭ является радиационный метод [7]. Новый метод деструкции ПТФЭ в плазме импульсного электрического разряда представлен в [8, 9].

В данной работе представлены результаты исследования продукта, полученного путем деструкции ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда при использовании электродов, содержащих Fe (82,73 %) и C (17,27%).

Способ получения образца и методика экспериментальных исследований

Способ деструкции ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда описан в работе [8]. К электродам, помещённым в реактор, заполненный воздухом, подводится импульсное напряжение амплитудой ~ 9 кВ, с частотой следования импульсов 2000 Гц, длительность импульсов ~ 100 мкс. Для возбуждения плазмы использовали самостоятельно изготовленный генератор импульсного высоковольтного напряжения [10]. В область плазменного шнура, возникающего между электродами, вводится фторопластовый стержень. В процессе эксперимента происходило разрушение фторопластового материала и материала электродов. Продукт деструкции выходил из зоны разряда в виде “дыма”, который оседал на кварцевом стекле, расположенном на пути выхода продукта. Кварцевые стекла использовали для того, чтобы исключить фторирующее действие газовых продуктов деструкции ПТФЭ на материал подложки. Продукт в виде легко слипающегося порошка светло-коричневого цвета собирали с подложки для последующего анализа.

Состав электродов определяли на электронном сканирующем микроскопе EVO-50XP с приставкой для элементного анализа INCA.

Морфологию образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500, снабженного приставкой для сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ).

Локальный элементный состав образцов изучали на энерго-дисперсионном спектрометре (ЭДС) Thermo Scientific, установленном в виде приставки на микроскопе S5500. На электронном микроскопе в обоих режимах СЭМ и СПЭМ исследовали не напылённые образцы, размещённые на липкой предметной

сеточке для просвечивающих микроскопов, или напылённые золотом, размещённые на липкой углеродной ленте.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE по методу Брегг-Брентано без вращения образца в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении с использованием для интерпретации программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Инфракрасные (ИК)-спектры поглощения образцов регистрировали на спектрометре EQUINOX 55S в области $4000 - 350 \text{ см}^{-1}$. Образцы для регистрации спектров готовили в таблетках KBr и суспензии с вазелиновым маслом по стандартным методикам.

Молярную намагничённость измеряли на магнитометре SQUID MPMS 7 при 300 К.

Рентгеноэлектронную спектроскопию (РЭС) проводили с помощью комплекса для исследования поверхности фирмы SPECS с использованием 150-мм полусферического электростатического анализатора. Для возбуждения спектров использовали $\text{Mg}K_{\alpha}$ -излучение. Калибровку энергий связи осуществляли по линии C1s углеводородов, для которой принята $E_{\text{св}} = 285,0 \text{ эВ}$. При интерпретации использовали данные [11].

Результаты и обсуждение

Морфология полученного порошка

Изучение морфологии полученного порошка методом СЭМ показало, что в его общей массе выделяются четыре различных морфологических типа построения частиц.

1. Огранённые частицы. Частицы размерами 20 – 500 нм — нанокристаллиты (рис. 1).

При больших увеличениях на СЭМ и ПЭМ видно (рис. 1), что частицы обладают сложным внешним и внутренним устройством. На снимках СЭМ нанокристаллиты выглядят собранными из более мелких наночастиц, размерами 2 – 5 нм (рис. 1а – з), просматривается их слоистое строение. Слои хорошо проявляются на снимках ПЭМ (рис. 1д, е). Толщина слоёв 1 – 5 нм. На поверхности нанокристаллитов присутствуют поры диаметром 1 – 5 нм (рис. 1в, з).

Данные ЭДС, полученные в локальных областях, показывают, что нанокристаллиты содержат Fe, F, C, O (рис. 1а, табл. 1).

Содержание элементов в разных нанокристаллитах варьируется. Концентрации элементов для 10 случаев изменяются в пределах, в ат. %: Fe — 0,3 – 5,73, F — 45,38 – 76,63, C 15,52 – 23,82, O — 3,51 – 5,78.

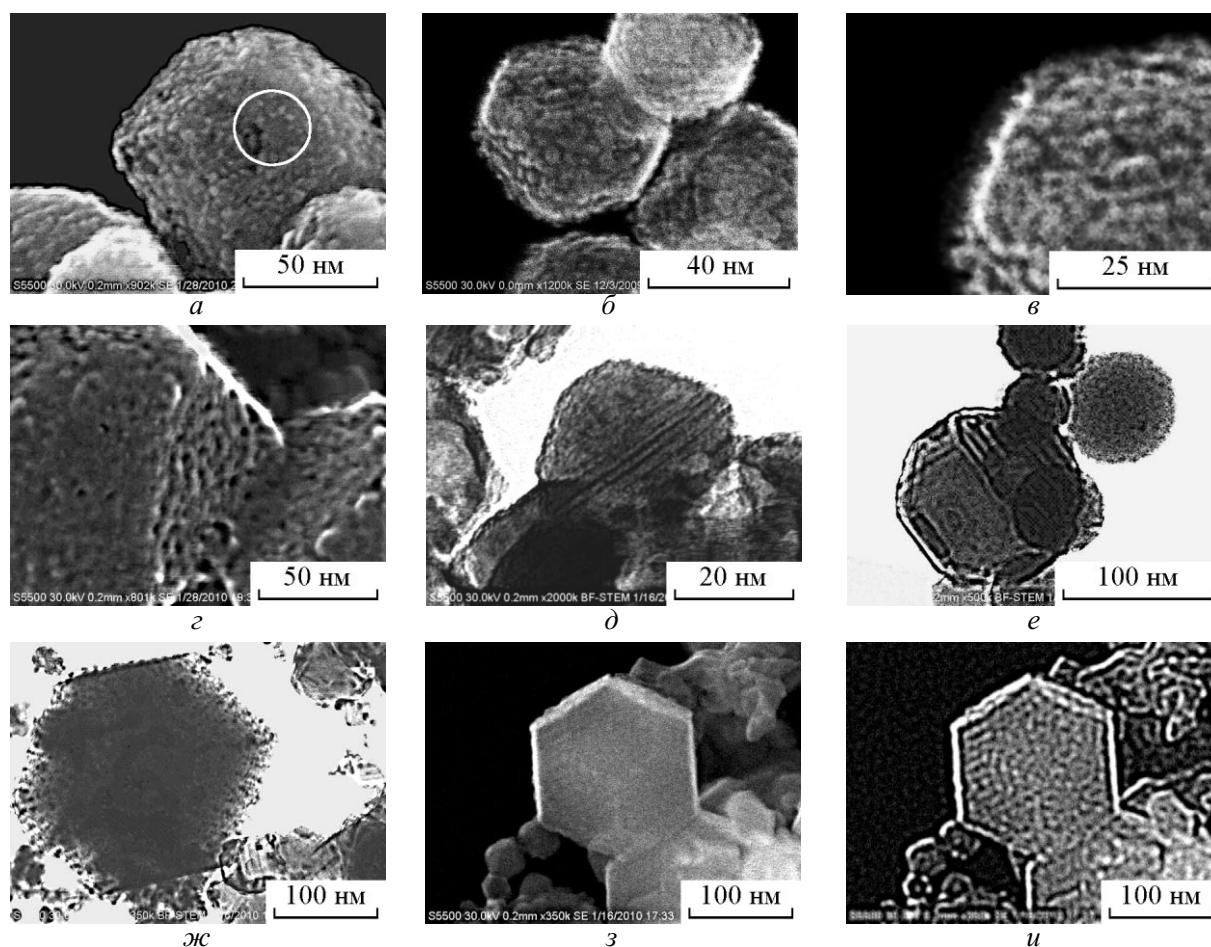


Рис. 1. СЭМ (а – з, з) и ПЭМ (д, е, ж) изображения частиц исследуемого порошка, и – изображение з после цифровой фильтрации, улучшающей резкость изображения. На а выделена круговая область, в которой проводили ЭДС-анализ. Образцы не напылялись.

Таблица 1

Содержание элементов в нанокристаллите, измеренное методом ЭДС (К-линия) в области, выделенной на рис. 1а

Элемент	Содержание, ат. %	Ошибка
C	24,36	± 2,67
O	5,94	± 0,85
F	63,97	± 8,20
Fe	5,73	± 0,07
Сумма	100,00	

2. Сферические наночастицы (наносферолиты) диаметром 30 – 500 нм (рис. 2, рис. 1е).

Наносферолиты (рис. 2) структурированы более мелкими образованиями, которые выглядят, как частицы диаметром около 2 нм и волокнистые объекты с такой же толщиной. На поверхности сферолитов присутствуют поры диаметром около 2 нм. ПЭМ не обнаруживает более плотного кристаллического ядра, но просматриваются более

плотные вкрапления размерами 2 – 5 нм. Метод ЭДС дает типичный состав сферолитов (табл. 2).

Как видно из табл. 2, элементный состав сферолитов такой же, как у кристаллитов.

3. Цепочечные структуры составленные из блоков, шириной ~ 50 – 100 нм (рис. 3а, б).

Измеренный элементный состав цепочечных структур приведен в табл. 3. Надмолекулярные структуры схожего вида присутствуют в исходном ПТФЭ (рис. 3в, г). При больших увеличениях видно, что наблюдаемые в порошке цепочечные структуры составлены, в свою очередь, из блочных структур с размерами блоков около 1 – 2 нм и усеяны порами таких же размеров. По-видимому, цепочечные образования, наблюдаемые в порошке, это дефектные структуры, оставшиеся от не полностью разрушенных надмолекулярных структур ПТФЭ, согласно данным табл. 3 — сильно обугленных и частично окисленных. По всей вероятности, эти структуры вырываются из массы фторопласта энергией разряда.

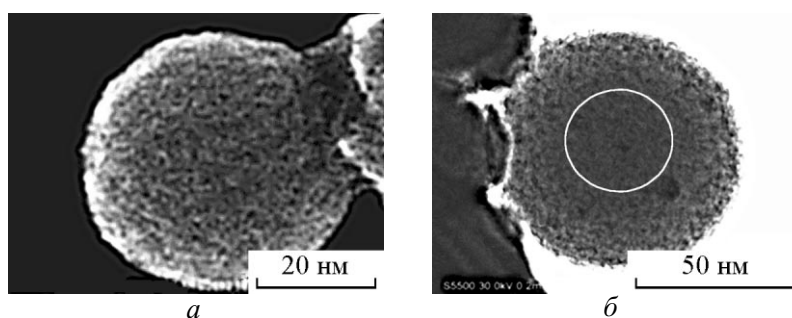


Рис. 2. СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения сферолитов в исследуемом порошке. На б выделена круговая область, в которой проводился ЭДС-анализ. Образцы не напылялись.

Таблица 2

Содержание элементов в наносферолите, измеренное методом ЭДС (К-линия) в области, выделенной на рис. 2б

Элемент	Содержание, ат. %	Ошибка
C	16,14	± 2,95
O	20,08	± 0,60
F	61,11	± 2,59
Fe	2,67	± 0,05
Сумма	100,00	

Таблица 3

Содержание элементов в цепочечной структуре, измеренное методом ЭДС (К-линия) в области, выделенной на рис. 3а.

Элемент	Содержание, ат. %	Ошибка
C	77,26	± 0,46
O	0,19	± 0,06
F	22,54	± 0,45
Сумма	100,00	

4. Нанодисперсная составляющая в виде “облака”, состоящего из агломерата наночастиц размерами 1 – 2 нм и покрывающего более крупные и плотные наночастицы (рис. 4). Элементный состав “облака” приведён в табл. 4.

Естественно полагать, что нанодисперсное вещество “облака” — это фторированная форма углерода (фторированная сажа), образующаяся при сильной деструкции фторопласта до твёрдого продукта.

Состав и строение полученного порошка

Анализ данных РФА показал, что дифрактограмма исследуемого порошка (рис. 5) отвечает сумме рефлексов, соответствующих трифториду железа (FeF_3), оксифториду железа ($FeOF$) и ПТФЭ.

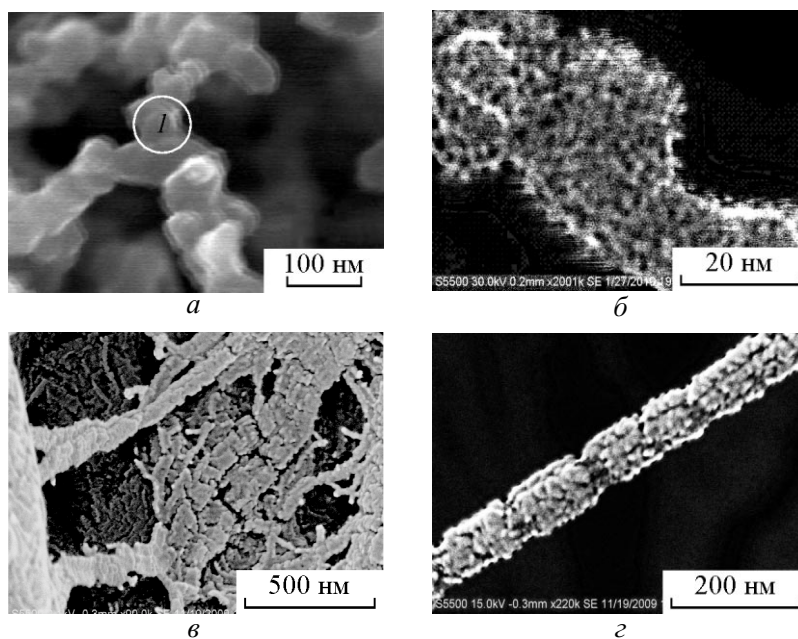


Рис. 3. СЭМ-изображения цепочечных структур в исследуемом порошке (а, б) и ПТФЭ Ф4 (в, г), записанные при различных увеличениях; в и г напылены золотом. На а выделена круговая область, в которой проводился ЭДС-анализ.

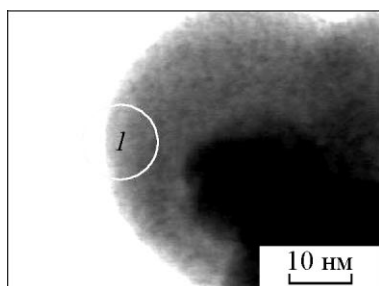


Рис. 4. ПЭМ-изображение нанодисперсной части исследуемого порошка, состоящей из агломерата наночастиц размерами 1 – 2 нм. Окружностью выделена область, в которой проводился ЭДС-анализ.

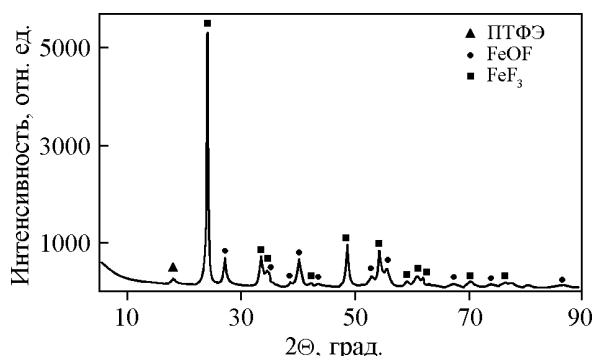


Рис. 5. Спектр РФА исследуемого порошка и его расшифровка.

Таблица 4

Содержание элементов в нанодисперсном веществе, измеренное методом ЭДС (К-линия), в области, выделенной на рис. 4

Элемент	Содержание, ат. %	Ошибка
C	86,52	± 1,79
F	13,48	± 1,26
Сумма	100,00	

Из данных, полученных методом РЭС, следует, что анализируемый образец содержит железо, фтор, кислород, углерод, причём атомы каждого из этих элементов имеют по несколько различных химических состояний, на что указывают сложные контуры РЭ-спектров их остовных электронов. Например, в спектре C1s электронов можно выделить как минимум три компонента, отвечающих разной степени “фторированности” углерода (рис. 6). Исходя из интегральных интенсивностей пиков, были рассчитаны относительные содержания элементов, участвующих в определённых химических связях (табл. 5).

Из полученных данных следует, что железо находится в двух разных окружениях. Первое — фторированное, аналогичное FeF_3 , второе — окисленное, подобное $FeOON$ или фторокисленное в составе оксофторкомплексов. Атомы фтора, судя по полученным данным, находятся в составе сопряженных CF_2 -групп, в частично фторированных либо окисленных цепях и в составе FeF_3 . Кислород

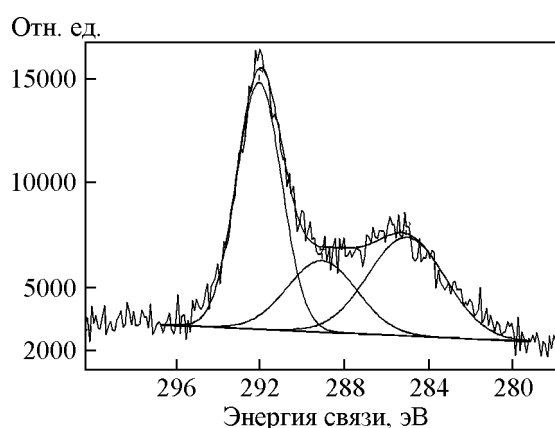


Рис. 6. РФЭС-спектр C1s исследуемого порошка.

большой частью металлооксидный, меньшей — гидроксильного рода или связанный с углеродом. Состояния углерода коррелируют с состояниями фтора: половина его находится в протяженных CF_2 -цепях, около 20 % в составе частично фторированных цепей и 30 % — в составе алифатических соединений.

Следует заметить, что данные РФЭС согласуются с результатами РФА. Выявленные в порошке методом РФЭС связи Fe–F в составе FeF_3 отвечают выводам РФА о наличии в веществе кристаллического FeF_3 ; связи Fe–O присутствуют в оксофторкомплексах $FeOF$; связи $-CF_2-CF_2-$ являются основными связями, образующими молекулярные цепочки ПТФЭ.

Таблица 5

Значения энергий связей остовных электронов ($E_{св}$), процентное содержание элементов (ат. %) и возможные виды химических связей [11]

	Fe3p		F1s			O1s		C1s		
$E_{св}$, эВ	715,3	712,1	688,6	686,7	685,9	532,4	530,7	292,0	289,0	285,0
Содержание, ат. %	7	4	22	15	26	4	6	8	3	5
Вид связи	FeF_3	$FeOON$ $FeOF$	CF_2	CF	FeF_3 $FeOF$	OH OC	$FeOON$ $FeOF$	CF_2	C F CO	CC CH

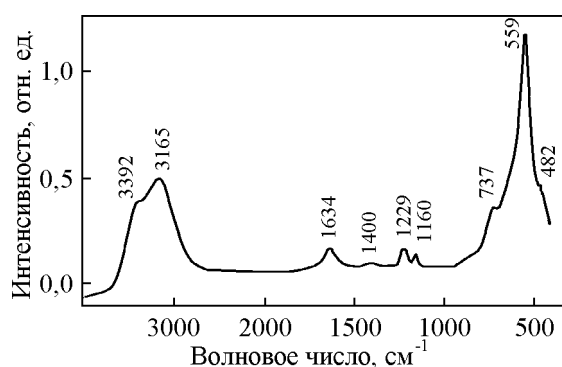


Рис. 7. ИК-спектр исследуемого порошка. Порошок запрессован в таблетку из КВг. Полосы в области 3500 – 3400 см^{-1} и при 1634 см^{-1} относятся к колебаниям молекул воды, адсорбируемых материалом матрицы КВг.

Присутствие в образце алифатического углерода, равно как и группировок $-\text{CF}_2-$ в цепях ПТФЭ, подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектре исследуемого порошка (рис. 7) хорошо видны полосы с максимумами при 1229 см^{-1} и 1160 см^{-1} , характерные для валентных колебаний CF_2 в ПТФЭ [1], и широкая, хотя и малоинтенсивная, полоса в области 1300–1450 см^{-1} , соответствующие, как известно [12], валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$ -связей в алифатическом углероде. Наиболее интенсивная полоса в ИК-спектре исследуемого образца располагается в области 650 – 450 см^{-1} . Область расположения и несимметричность формы полосы дают основание предположить присутствие в составе образца фторида, скорее всего трифторида, и оксифторида железа. Это согласуется с данными РФА и РФЭС о наличии в составе вещества FeF_3 и FeOF . Сложный контур полосы, предполагающий суперпозицию по крайней мере трех полос не вызывает удивления. Озадачивает, что максимум наиболее интенсивной полосы имеет значение 560 см^{-1} , что типично не для фторидных (480 см^{-1}), а для оксифторидных и оксидных форм железа [13 – 15]. Однако, имеются данные, что в некоторых случаях, например в ИК-спектрах стекол на основе FeF_3 , полосы, соответствующие колебаниям $\text{Fe}-\text{F}$, вследствие формирования мостиковых структур (полагают авторы [14]) смещены до 600 см^{-1} . Не исключено, что в эту же область ИК-спектра дают вклад полосы, соответствующие колебаниям оксидов железа, находящихся в аморфном состоянии.

Известен также эффект сдвига частот валентных колебаний химических связей в высокочастотную область в ИК-спектрах наночастиц, по сравнению с объёмным материалом [15]. Этот эффект продемонстрирован в [15] на примере наноксидов Fe_3O_4 .

Нет оснований полагать, что он невозможен для нанофторидов, так как является общим следствием “разрушения большого числа межатомных связей на поверхности наночастиц предельных размеров” [15].

Таким образом, сопоставление полученных РФА, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), электронным парамагнитным резонансом (ЭПР) и ИК-данных указывает, что синтезированный порошок содержит трифторид железа FeF_3 , оксофторкомплексы железа FeOF , не исключено наличие оксидов железа, алифатический углерод, фторированный углерод, возможно, и окисленный углерод. В ИК-спектре порошка в суспензии с вазелиновым маслом отсутствуют полосы, соответствующие колебаниям OH -групп, поэтому сигналы с энергией связи 532,4 эВ в РФЭС более вероятно относятся к CO -связям окисленного углерода.

Возвращаясь к данным по морфологии, можно отметить, что из данных РФА, РФЭС и ИК-спектров наиболее вероятно, что железо входит в нанокристаллиты в виде FeF_3 и FeOF . Обращает на себя внимание малое, во всех случаях наблюдений, содержание железа. Это означает, что нанокристаллиты составлены в основном из соединений углерода со фтором и кислородом, а соединения железа входят в такую матрицу в виде малых включений. Подобные включения, в виде крапин размерами 2 – 5 нм наблюдали на просвет в режиме ПЭМ (рис. 1ж). С другой стороны, содержание фтора в нанокристаллитах велико, и не исключено, что во многом нанокристаллиты составляют молекулы ПТФЭ, о большом содержании которых в общей массе вещества указывают данные РФЭС. Действительно, даже если считать, что все железо входит в объём нанокристалла в виде FeF_3 , то по данным табл. 1, фтора по отношению к углероду остается достаточно для того, чтобы задействовать большую часть углерода в цепочки ПТФЭ, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$. В пользу этого говорит тот факт, что на изображениях нанокристаллитов со стороны чистой поверхности (не скрытой рыхлым слоем более мелких наночастиц) (рис. 1з и особенно после цифровой фильтрации — рис. 1и) хорошо видны цепочки, состоящие из звеньев диаметром 5 нм. Известно, что цепочечные структуры могут образовывать длинные (составленные из многих тысяч звеньев) молекулы полимеров [16]. В цепях чередуются кристаллические и аморфные области. Элементарные слои полимерных кристаллов образуются из таких упакованных цепочек. По-видимому, именно такая упаковка отображена на рис. 1е, полученном в просвечивающем режиме. Ожидаемые размеры кристаллических областей в цепочках согласно [16] 10 – 15 нм, это сопоставимо с

шириной обнаруженных структур 5 нм. Толщина слоев в нанокристаллах ≤ 5 нм. По-видимому, в слои нанокристаллитов укладываются молекулы полимера, в рассматриваемом случае молекулы ПТФЭ.

Таким образом, исходя из проведенного исследования, можно утверждать, что нанокристаллиты являются композитами частиц фторидов и оксифторидов железа, фторопласта, алифатического, фторированного и окисленного углерода.

Элементный состав сферолитов такой же, как у кристаллитов (табл. 2). Вероятно и природа такая же. Известно, что фторопластовый материал может собираться в сферолитные наногранулы. Изображения гранулы фторопласта сферолитного вида приведены в [17] и имеют общий вид, аналогичный рис. 2. В рассматриваемом случае сферолиты — это гранулы, составленные из фторопластовых молекул и их разрушенных и окисленных фрагментов, с включениями фторидов и оксифторидов железа.

Магнитные свойства порошка

Полученные данные микроскопии и ЭДС указывают, что в полученном порошке железо содержится в составе наночастиц размерами 2 – 5 нм. Это предполагает наличие особых магнитных свойств вещества [18]. Для проверки этого предположения при комнатной температуре была измерена молярная намагниченность полученного порошка и записана её петля гистерезиса (рис. 8).

Проведенные измерения показали, что исследуемое вещество не достигает магнитного насыщения даже в полях 60 кЭ и характеризуется большой коэрцитивной силой, равной 640 Э, сравнимой по величине с максимально возможным расчетным значением для частиц железа [18]. Большое значение коэрцитивной силы связывают с наноразмерами магнитных частиц [18, 20, 21]. В больших магнитных

полях не достигается магнитное насыщение, что тоже может быть связано с наноразмерными эффектами [22]. В полученном порошке, как было показано выше, частицы соединений железа, фторидов и оксифторидов имеют размеры 2 – 5 нм. Поэтому можно полагать, что аномальные магнитные параметры полученного порошка связаны с размером железосодержащих частиц, входящих в его состав. Хотя в рассматриваемом случае, магнитное насыщение, возможно, не достигается из-за вклада парамагнитной составляющей образца. В [23] изучены магнитные свойства других фторполимерных железосодержащих композитов, содержащих наночастицы α -Fe, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeF₃, Fe₃C, размерами 6 нм, стабилизированные на поверхности наногранул ПТФЭ. Значение коэрцитивной силы этих фторполимерных железосодержащих композитов при комнатной температуре равно 150 Э. В полученном нами композите значение коэрцитивной силы намного больше (640 Э). Возможно, это связано с присутствием в нём оксофторидов железа, отсутствующих в составе композитов работы [22], вызывающих дополнительные обменные магнитные процессы в наночастицах.

Выводы

В плазме высоковольтного разряда синтезирован композитный порошок, содержащий FeF₃, оксофторкомплексы железа, молекулярные цепочки из –CF₂–CF₂–, алифатический углерод, фторированный углерод, окисленный углерод.

В состав порошка входят нанокристаллиты, наносферолиты, цепочечные структуры, агломераты из частиц размерами менее 2 нм.

Наиболее вероятная модель нанокристаллитов: дефектные кристаллиты, составленные из фторопластовых молекул и их разрушенных и окисленных фрагментов, с включениями наночастиц фторидов и оксифторидов железа. Наиболее вероятная модель сферолитов: дефектные сферолиты, составленные из фторопластовых молекул и их разрушенных и окисленных фрагментов, с включениями наночастиц фторидов и оксифторидов железа. Цепочечные структуры (нанопфибриллы) — дефектные надмолекулярные цепочечные структуры фторопласта с повышенным содержанием углерода, которые отделяются от общей массы фторопласта электрическим разрядом. Нанодисперсная составляющая агломератов содержит углерод и фтор. Наиболее вероятная модель строения: агломерат частиц фторированного углерода, образующегося при наиболее полной деструкции в разряде ПТФЭ до твёрдого состояния.

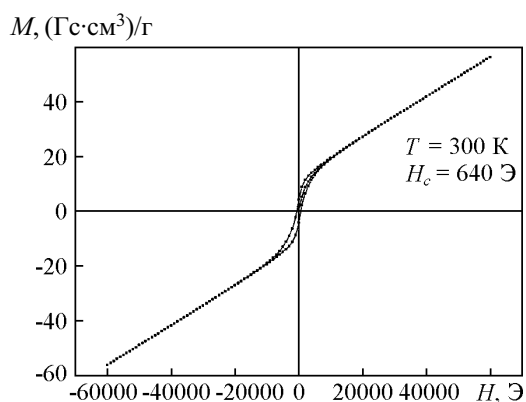


Рис. 8. Молярная намагниченность, измеренная в исследуемом порошке.

Порошок обладает аномальными магнитными свойствами: не достигает магнитного насыщения в полях 60 кЭ и характеризуется большой коэрцитивной силой в 640 Э при комнатной температуре. Большое значение коэрцитивной силы обусловлено наноразмерными эффектами частиц фторидов и оксифторидов железа.

Полученное вещество перспективно для дальнейшего изучения полезных физических свойств его отдельных морфологических составляющих: нанокристаллитов, наносфер, нанопризм, нанодисперсной составляющей, пористых структур.

Статья выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН 09-III-A-04-098 и 09-I-PI18-08.

Литература

1. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные наноконкомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Из-во СО РАН, 2005, 260 с.
2. Бузник В.М. Российские нанотехнологии. Исследования и разработки, 2009, т. 4, № 11 – 12, с. 35 – 41.
3. Цветников А.К., Уминский А.А. Патент РФ № 1775419. Способ переработки политетрафторэтилена.
4. Бузник В.М., Гришин М.В., Вопилов Ю.Е., Игнатъева Л.Н., Терехов А.С., Слободюк А.Б. Особенности строения порошковой формы политетрафторэтилена ФЛУРАЛИТ®. Перспективные материалы, 2010, № 1, с. 63 – 67.
5. Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Калинин Л.А., Рябченко И.Л., Толстопятов Е.М., Красовский А.М. Лазерная абляция политетрафторэтилена. РХЖ, 2008, том LII, с. 97 – 105.
6. Гриценко К.П. Пленки политетрафторэтилена, нанесенные испарением в вакууме: механизм роста, свойства, применение. РХЖ, 2008, том LII, с. 112 – 122.
7. Хатилов С.А., Артамонов Н.А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена. РХЖ, 2008, том LII, с. 89 – 97.
8. Курявый В.Г., Бузник В.М. Патент РФ № 2341536. Способ получения нанодисперсного фторорганического материала.
9. Курявый В.Г., Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Зверев Г.А., Кайдалова Т.А., Суховерхов С.В. Совместная деструкция политетрафторэтилена и различных электронов в плазме высоковольтного разряда. Материалы-технологии-инструменты, 2010, т. 15, № 1, с. 84 – 88.
10. Курявый В.Г. Патент РФ № 2330808. Способ получения ультрадисперсных оксидов металлов и генератор импульсного напряжения для осуществления способа.
11. Moulder J.F., SticKle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Published by Perkin-Elmer Corp., 1992, Eden Prairie, MN, USA.
12. Прикладная инфракрасная спектроскопия. Под ред. Д. Кендалла. Пер. с англ. под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1970, с. 376.
13. Waldron R.D. IR spectra of Ferrits. Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 17 – 27.
14. Бахвалов С.Г., Петрова Е.М., Денисов В.М., Бузник В.М., Воронов В.Н., Саблина К.А., Поддубецкая Н.А. ИК-спектроскопические исследования стекол на основе FeF₃, при разных скоростях закалки расплава. Расплавы, 1998, № 6, с. 105 – 112.
15. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Медведева Е.П., Хлапова Н.П., Федорец И.Д., Уваров В.Л., Ляшко Ю.В. Гамма-радиационный и спектральный анализ элементного состава, структуры и сорбционной активности радиационно-синтезированных наночастиц магнетита и осмия. Вісник Харківського університету, сер. фізична “Ядра, частинки, поля”. 2008, № 823, вып. 3 (39), с. 78 – 84.
16. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография (Структура кристаллов). М.: Наука, 1979, с. 359.
17. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Korobov M.S., Koksharov Yu.A., Kozinkin A.V., Pirog I.V., Zubkov S.V., Kitaev V.V., Sarichev D.A., Bouzник V.M., Tsvetnikov A.K. Immobilization of metal-containing nanoparticles on the surface of polytetrafluoroethylene nanogranules. Acta Materialia, 2005, v. 53, no. 5, p. 1407 – 1413.
18. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. Успехи химии, 2005, т. 74, № 6, с. 539 – 574.
20. Herzer G. in Handbook of Magnetic Materials. Chap. 10. Ed. K.H.J. Buschow. Amsterdam: Elsevier Science, 1997, p. 415.
21. O’ Handley R.C. Modern Magnetic Materials. New York: A Wiley-Interscience Publication, 2000, p. 307.
22. Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Кокшаров Ю.А., Колесов В.В., Губин С.П. Электрофизические и магнитные свойства наноматериалов, содержащих наночастицы железа и кобальта. Неорганические материалы, 2007, т. 43, № 8, с. 936 – 947.
23. Gubin S.P., Dotsenko I.P., Yurkov G.Yu., Baranov D.A., Kataeva N.A., Tsvetnikov A.K., Bouzник V.M. Nanoparticles Surface Engineering of Ultradispersed Polytetrafluoroethylene KONA. Powder and particals, 2005, no. 23, p. 98 – 108.

Курявый Валерий Георгиевич — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), старший научный сотрудник, кандидат химических наук. Специалист в области физических методов исследования. E-mail: kvg@ich.dvo.ru.

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

Устинов Александр Юрьевич — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), доктор физических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области физики атомов и молекул, физико-химических методов исследования. E-mail: chemi@ich.dvo.ru.

Кайдалова Таисия Александровна — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), старший научный сотрудник, кандидат химических наук, специалист в области рентгеноструктурного анализа. E-mail: chemi@ich.dvo.ru.

Ткаченко Иван Анатольевич — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), научный сотрудник, кандидат химических наук, специалист в области химической радиоспектроскопии. E-mail: chemi@ich.dvo.ru.

Зверев Григорий Александрович — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), аспирант. E-mail: ubronatin@mail.ru.

Бузник Вячеслав Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, академик РАН, главный ведущий сотрудник. Ведущий специалист в области полимерных материалов, физических методов исследования. E-mail: bouznik@ngs.ru.