

Получение нанопористых неорганических пластин

Е.С. Трофимчук, Н.И. Никонорова, Е.А. Нестерова, С.А. Якухов, Д.К. Мальцев, М.Н. Иноземцева, А.Л. Вольнский, Н.Ф. Бакеев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, 1/3
E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru

Поступила в редакцию: 23.01.2012

Принята в печать: 28.03.2012

Описан оригинальный метод получения пористых пластин из различных неорганических веществ (диоксид кремния, гидроксиапатит, серебро) с использованием полимерных матриц, высокодисперсная структура которых сформирована по механизму крейзинга. Структура пористой пластины и ее характеристики могут варьироваться в широких пределах (диаметр пор может изменяться от нескольких нанометров до нескольких микрон) и зависят от морфологии исходной полимерной матрицы, степени ее деформации, количества и способа введения неорганического компонента. Сформулированы условия формирования пластины: степень деформации полимерной пленки должна быть не менее 50 %, содержание наполнителя – не менее 10 об. %.

ОBTAINING OF NANOPOROUS INORGANIC SHEETS

The original method for obtaining of porous sheets made of various inorganic substances (silica, hydroxyapatite and silver) using polymer matrices with highly dispersed structure formed via solvent crazing is described. The structure of the porous sheet and its characteristics can change widely (pore diameter can vary from several nanometers to several microns) and depend on the initial morphology of the polymer matrix, degree of the tensile strain, the content and approach of loading of the inorganic component. The conditions of sheet formation are the tensile strain of a polymer film must be at least 50 %, filler content – not less than 10 vol. %.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы на основе различных соединений неорганической природы (металлов, оксидов и солей) находят широкое применение в качестве фильтров, носителей катализаторов в водородной энергетике, матриц для синтеза и др. [1–3]. Свойства таких материалов определяются химическим составом, термической и химической стабильностью, размером пор, морфологией и характером их распределения, удельной поверхностью.

В литературе описано несколько основных способов получения пористых неорганических материалов: спекание под давлением [4–6], химическое [7] или электрохимическое [8] травление, матричный синтез с последующим удалением матрицы [9–11], золь-гель технология [12, 13], вспенивание [14]. Все эти методы имеют свои преимущества, например, простота, как в случае спекания, или получение упорядоченных пор маленького диаметра при электрохимическом травлении или золь-гель формировании в присутствии полимерных мицеллярных и коллоидных систем. Однако перечисленные методы используются для конкретного класса химических веществ, и возможности контроля морфологии образующейся пористой системы ограничены.

В настоящей работе предлагается оригинальный метод получения пористых пластин из неорганических веществ. В качестве матрицы используют пористые полимерные пленки, высокодисперсная структура которых формируется по механизму крейзинга [15, 16]. Крейзинг является фундаментальным свойством деформации аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров при их деформации в ААС и позволяет создавать пористые структуры нанометрового уровня дисперсности со средним диаметром пор 5–20 нм. На его основе разработаны универсальные способы получения различных композиционных материалов с высоким уровнем взаимной дисперсности матрицы и наполнителя [17]. При этом возможен четкий контроль морфологии композитов, поскольку формирование фазы второго компонента происходит только в крейзах полимера. После удаления матрицы путем растворения или выжигания введенное неорганическое вещество образует твердый остаток, в ряде случаев в виде пористой пластины [18, 19].

Цель данной работы – создание пористых неорганических пластин различной природы из металлов, оксидов, солей с использованием пористых полимерных матриц, полученных по механизму крейзинга.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения пористых полимерных матриц применяли промышленные изотропные пленки изотактического полипропилена ПП ($M_w = 3 \cdot 10^5$, толщина 140 мкм, степень кристалличности 54 %, $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$) и экструдированные пленки полиэтилена высокой плотности ПЭВП ($M_w = 2 \cdot 10^5$, толщина 75 мкм, степень кристалличности 60 %, $T_{пл} = 130^\circ\text{C}$). Использовали как исходную пленку ПП (нПП), так и отожженную при 140°C в течение 3 часов (оПП); при этом ее степень кристалличности увеличивалась до 65 %.

Пористую структуру полимеров формировали по механизму крейзинга. Для этого исходные полимеры одноосно деформировали в различных жидких средах (изопропанол, гептане, сверхразветвленном полиэтоксисилоксане¹ (ПЭОС) [20]) до степеней деформации 70 и 200 % со скоростью 5 мм/мин при температуре 20–25 °С. Полученные матрицы характеризовали величиной эффективной объемной пористости по методике, описанной в работе [21].

Пористую структуру матрицы заполняли веществом или прекурсором, из которого далее получали пластину. Образование вещества происходило путем его синтеза непосредственно в объеме пор полимера. Подробные методики синтеза описаны в работах по получению полимерных композитов, содержащих диоксид кремния [22], серебро и платину [23], гидроксиапатит (ГАП) [24]. Все химические реакции проводили при 20–25 °С. Содержание наполнителя регулировали концентрацией исходных реагентов и временем проведения реакции. В табл. 1 перечислены основные примеры образцов, из которых были получены пористые пластины. Формирование пластин осуществляли путем нагрева описан-

¹ Сверхразветвленный полиэтоксисилоксан ($M_w = 3 \cdot 10^4$, плотность 1.17 г/см^3 , вязкость 18.8 спз , эффективный диаметр молекул 2–5 нм) был синтезирован в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН под рук. А.М. Музафарова.

ТАБЛИЦА 1 | Основные типы композитов, использованных для получения пористых пластин

Образец	Полимерная матрица		Тип реакции {реагенты}	Время реакции, ч	Содержание наполнителя, масс. %*
	Степень деформации, %	Пористость, об. %			
нПП-SiO ₂	70	35	гидролитическая конденсация {ПЭОС/H ₂ O(HCl)}	24	23
оПП-SiO ₂	200	54		>>	32
ПЭВП-SiO ₂	>>	41		>>	30
ПЭВП-Ag	>>	50	восстановление {AgNO ₃ /NaBH ₄ } {H ₂ [PtCl ₆]/N ₂ H ₄ }	72	63
ПЭВП-Pt	>>	50		24	34
нПП-ГАП	70	28	обмен {Ca(NO ₃) ₂ /(NH ₄) ₂ HPO ₄ }	72	15
оПП-ГАП	200	45		72	15

* Содержание наполнителя определяли методом термогравиметрии по сухому остатку после выжигания полимерной матрицы.

ных композитов в атмосфере воздуха от 25 до 700 °С со скоростью 20 °С/мин.

Характеристики пористой структуры пластин определяли из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Съемку изотерм осуществляли на автоматическом сорбтометре ASAP-2010 фирмы Micromeritics.

Структурно-морфологические исследования проводили методами сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-6390LA (сколы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыляли золотом) и методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе LEO 912 AB OMEGA (ультратонкие срезы были сделаны по методике ультрамикротомирования алмазным ножом).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПЛАСТИН

Использование пористых материалов из синтетических и природных полимеров, например, полиуретана, поликарбоната, целлюлозы или из углерода в качестве основы для получения пористых неорганических систем является хорошо известным подходом [6, 10]. В этом случае матрицу пропитывают высококонцентрированным раствором или суспензией необходимого вещества или его прекурсора с последующем превращением, а затем основу удаляют, например, путем пиролиза. Обычно такой метод используют для получения макропористых материалов с диаметром пор более 1 мкм. Однако в работе [25] похожим способом удалось получить диоксид кремния с диаметром пор 5–20 нм. В этом случае синтез SiO₂ проводили непосредственно в объеме пор матрицы из полипропилена по золь-гель механизму в присутствии плуроника.

Суть метода, предлагаемого в данной работе, заключается в использовании для синтеза неорганических соединений пористых матриц, получаемых в результате ориентационной вытяжки полимерных пленок в жидких адсорбционно-активных средах (ААС) по механизму крейзинга. Возникающие при этом поры служат в качестве микрореакторов для получения наполнителя *in situ*. На *рис. 1а* представлена микрофотография области скола композита на основе ПЭВП (степень деформации 200 %) и Pt, на которой видно, что наполнитель в процессе реакции химического

восстановления гидразином образуется в объеме полимера в виде близко расположенных сферических частиц диаметром 30–50 нм.

После удаления полимерной матрицы путем нагрева композита в окислительной среде остается пористая пластина, состоящая из частиц наполнителя (*рис. 1б*). При этом необходимо отметить, что контакт между частицами может возникать как на стадии получения второго компонента, поскольку пористая система, формирующаяся по механизму крейзинга, является взаимопроницающей, так и в процессе термической обработки. На *рис. 2* показаны возможные пути образования связей между частицами наполнителя различной природы, синтезированного в порах полимера. Например, в случае диоксида кремния соединение частиц, по-видимому, происходит за счет взаимодействия поверхностных функциональных гидроксильных групп и образования ковалентных связей, поэтому на фотографии не видно четких границ между частицами (*рис. 2а*) в отличие от пластин из серебра или платины, в которых контакт между частицами осуществляется путем спекания. На *рис. 2б* хорошо видны границы, по которым происходило объединение частиц. Необычным образом происходит формирование пористой пластины из ГАП, где контакт между крупными частицами осуществляется посредством более мелких частиц (*рис. 2в*).

Далее рассмотрим возможности предлагаемого метода на примере получения трех типов пористых систем: окси-

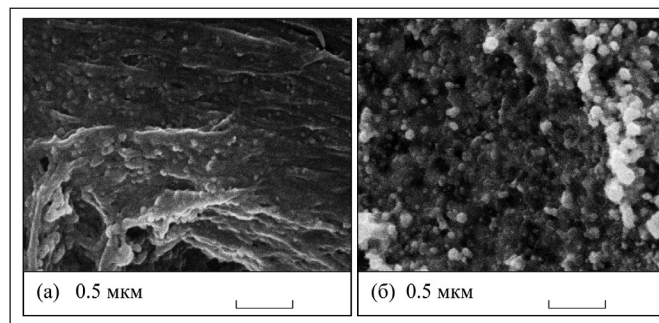


РИСУНОК 1 | СЭМ микрофотографии: а) хрупкого скола исходного композита ПЭВП-Pt; б) полученной на его основе пористой пластины из Pt

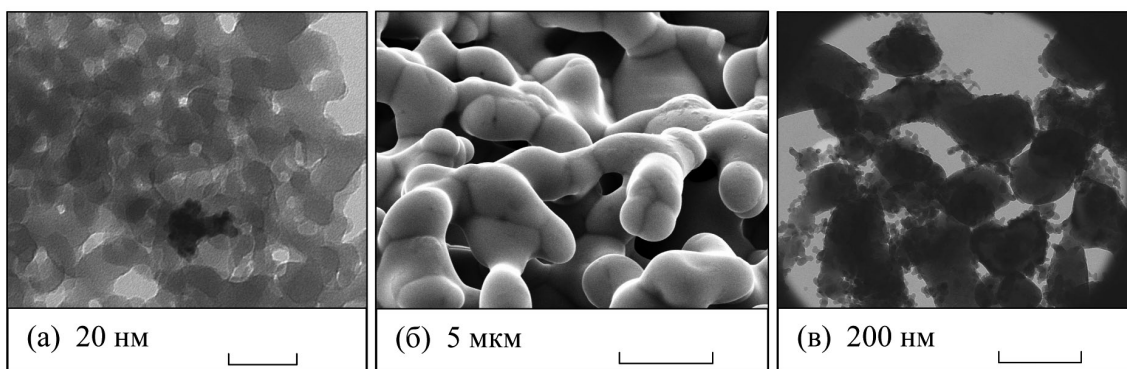


РИСУНОК 2 | а,б) ПЭМ и в) СЭМ микрофотографии фрагментов пористых пластин из: а) SiO₂; б) Ag; в) ГАП

дов (диоксид кремния), металлов (серебро, платина) и солей (ГАП). При этом для формирования фазы наполнителя использовали три различных вида химических реакций: гидролитическая конденсация, химическое восстановление и обмен. Основное внимание будет уделено определению условий, при которых происходит формирование пластин, и параметров, влияющих на морфологию и характеристики пористой структуры.

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Выделяют два типа пористых структур, получающихся по механизму крейзинга: классическую, когда пористость возникает и развивается в локальных областях – крейзах, и делокализованную, когда порообразование происходит достаточно однородно по всему объему полимера [26]. Поскольку синтез неорганического компонента проходит только в порах, варьируя структуру исходной пористой полимерной матрицы, можно менять морфологию пластины. Действительно, как видно из рис. 3, структура пластин из SiO₂, полученных на основе нПП (а), деформация которого проходит по механизму классического крейзинга, и оПП (б), который деформируется по механизму делокализованного крейзинга, различается.

Очевидно, что размер пор будет определяться размером полимерных областей в исходном композите, которые представляют собой или достаточно протяженные неде-

формированные области, или тонкие фибриллы диаметром около 10 нм. При этом в случае классического крейзинга размер блочных недеформированных областей полимера, которые разделяют крейзы, составляет несколько микрон, при делокализованном механизме – это кристаллиты размером в несколько десятков нанометров. На рис. 3в показана микрофотография более тонкой структуры пористой пластины, которая формируется после выжигания фибрилл и характерна для крейзованных областей в нПП и по всему объему в оПП матрицах. Отметим, что механическая прочность пластин, получаемых при использовании классического крейзинга, существенно ниже, чем при использовании делокализованного механизма. Кроме того, для образования протяженной пластины при использовании матрицы с классической крейзованной структурой необходимо, чтобы частицы наполнителя формировались не только в объеме полимера, но и на поверхностях композита в виде слоя.

Другая важная характеристика полимерных матриц, влияющая на формирование пористой пластины, это степень деформации. Известно, что образование классических крейзов начинается в области предела вынужденной эластичности, затем они прорастают через сечение полимерной пленки и уширяются. После некоторой степени деформации, когда крейзы становятся слишком широкими (порядка десяти микрон), начинается существенная перестройка пористой структуры, сопровождающаяся слиянием крейзов и перехо-

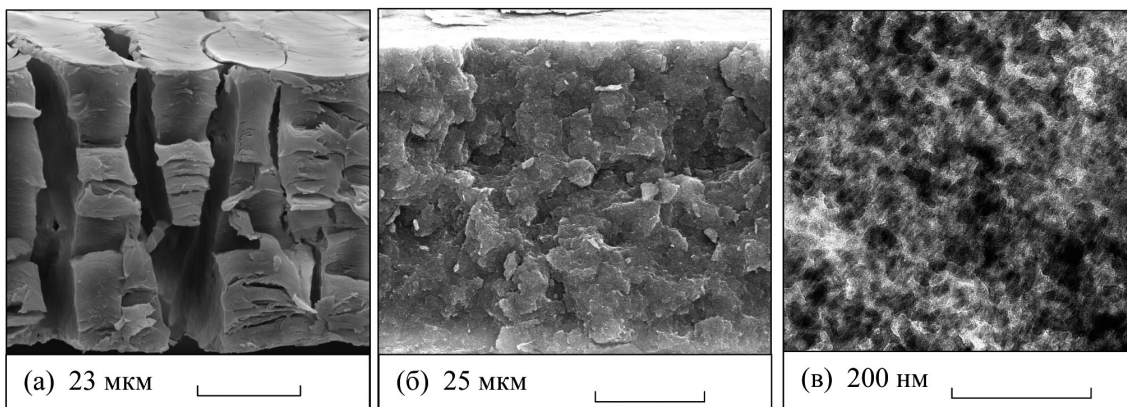


РИСУНОК 3 | а,б) СЭМ и в) ПЭМ микрофотографии: а,б) хрупкого скола и в) ультратонкого среза пластин SiO₂, полученных после выжигания матриц на основе а) нПП и б,в) оПП

дом в ориентированное состояние всего объема полимера. Таким образом, для формирования пористой пластины с морфологией, показанной на *рис. 3а*, необходимо иметь хорошо сформированные, проросшие через сечение матрицы крейзы. Было обнаружено, что, начиная с $\epsilon = 50\%$, можно получать целостные пластины. С ростом степени деформации матрицы, сопровождающейся увеличением ширины крейзов и количеством вводимого второго компонента, прочность пластины возрастает. При растяжении пленки до высоких ϵ , близких к естественной вытяжке полимера в шейке, кардинально меняется морфология пластины, и она становится аналогичной той, что получается при использовании матриц с делокализованной крейзованной структурой, показанной на *рис. 3б*.

Несмотря на то, что при делокализованном механизме развития крейзов происходит достаточно однородно по всему объему полимера, формирование непрерывной фазы второго компонента возможно только в матрицах также со степенью деформации не менее 50% . Это связано с тем, что зарождение крейзов происходит не одновременно по всему объему, а начинается в некоторых локальных деформационных зонах, постепенно захватывая остальной объем полимера. Кроме того, необходимо достичь формирования взаимопроникающей структуры, когда отдельные крейзы образуют сквозные каналы проникания вдоль и поперек матрицы. Наилучшие результаты, когда наблюдали образование достаточно прочной пористой пластины, были получены при использовании матриц с $\epsilon > 100\%$. Необходимо отметить, что применение полимеров с пористой структурой, сформированной по механизму делокализованного крейзинга, не требует формирования слоев наполнителя на поверхностях матрицы.

СПОСОБ ВВЕДЕНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ВТОРОГО КОМПОНЕНТА

Выделяют два основных метода заполнения пористой структуры матрицы, полученной по механизму крейзинга [17]: прямой и непрямой. В случае прямого метода второй компонент вводят в процессе одноосной деформации полимера в расплаве или растворе необходимого вещества одновременно с формированием пористой структуры. Однако этот способ применим только для легкоплавких органических соединений (например, углеводородов) или веществ, хорошо растворимых в органических растворителях (например, спиртах) — традиционных ААС. Поскольку неорганические соединения (оксиды, металлы, соли) обычно нерастворимы или слабо растворимы в органических растворителях, прямым методом невозможно ввести в матрицу достаточное количество второго компонента. Отметим, что использование высококонцентрированных суспензий для заполнения крейзованной структуры, как в случае традиционного матричного способа, описанного в работах [6, 10], невозможно из-за наноразмерного диаметра пор. Поэтому обычно используют непрямые методики заполнения, когда наполнитель синтезируют непосредственно в порах полимера. В этом случае реагенты (прекурсоры) можно вводить через крейзинг или по методу противоточной диффузии.

В настоящей работе композиты, содержащие диоксид кремния, получали по золь-гель технологии, когда жидкий прекурсор ПЭОС или его спиртовые растворы вводили на стадии ориентационной вытяжки полимера с последующим его превращением в SiO_2 по механизму гидролитической конденсации в присутствии кислоты или основания. В этом случае формирование наполнителя в крейзах происходит достаточно однородно. Морфология и характеристики пористой пластины зависят от структуры полимерной матрицы (*рис. 3*), формирующейся в процессе крейзинга, и концентрации пре-

курсора в ААС. Толщина пластины на $10\text{--}15\%$ меньше толщины исходного композита вследствие протекания реакции конденсации между поверхностными гидроксильными группами синтезированных частиц SiO_2 в процессе выжигания полимера.

Металлы и гидроксиапатиты синтезировали в порах по методике противоточной диффузии, когда пористую полимерную матрицу получают предварительно путем крейзинга в традиционных ААС, а затем ее используют в качестве разделительной мембраны в диализной ячейке между растворами реагентов. В этом случае формирование второго компонента происходит в полимере в некоторой реакционной области, ширина и положение которой определяются соотношением скоростей диффузии реагентов и химической реакции, а также временем процесса [27]. На *рис. 4а* представлена микрофотография скола композита оПП-ГАП, из которой видно, что ширина реакционной области, соответствующая толщине слоя второго компонента в полимере, составляет в данном случае около $20\ \mu\text{м}$. Толщина пористой пластины, оставшейся после удаления матрицы, будет равна толщине этого слоя, что хорошо видно из *рис. 4б*. Таким образом, варьирование размера реакционной области позволяет контролировать толщину получающейся пластины.

Нужно отметить, что основным условием формирования целостной пластины с хорошими механическими свойствами при матричном методе — это обеспечение непрерывности фазы наполнителя в исходном композите. Экспериментально было установлено, что пластины из SiO_2 начинают формироваться при содержании диоксида кремния в композите $15\text{--}20\ \text{масс.}\%$ ($7\text{--}9\ \text{об.}\%$). Именно в области этих концентраций дискретные наночастицы второго компонента объединяются в непрерывную фазу. Используя данные *табл. 1*, было рассчитано объемное содержание наполнителя в различных композитах с учетом его распределения в объеме матрицы, т.е. в случае диоксида кремния расчет был произведен на весь объем полимера, для металлов и ГАП — на объем слоя второго компонента. Оказалось, что наименьшая концентрация неорганического компонента в изученных наполненных образцах составила: для SiO_2 — $13\ \text{об.}\%$, Ag — $7\ \text{об.}\%$, ГАП — $15\ \text{об.}\%$. Снижение концентрации неорганического компонента будет приводить к значительному ухудшению механических свойств пластины, и ниже некоторой критической концентрации она вовсе перестанет формироваться.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ ПЛАСТИН

Пористые системы характеризуют величиной объема пор, удельной поверхностью, средним значением диаметра пор и распределением их по размерам. В рассматриваемых пористых пластинах объем пор определяется объемом выжигаемого

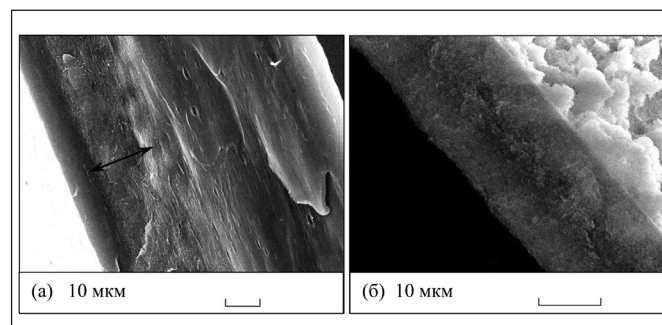


РИСУНОК 4 | СЭМ микрофотографии хрупких сколов: а) оПП-ГАП композита; б) полученной из него пластины ГАП. Стрелкой указана ширина области в полимерной матрице, заполненной ГАП

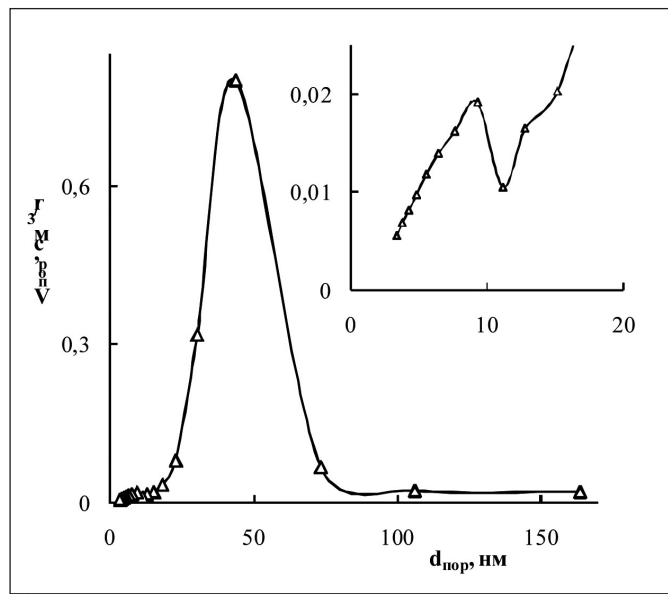


РИСУНОК 5 | Зависимость диаметра пор в пластине из SiO₂, полученной с использованием механизма крейзинга. На вставке показан масштабированный начальный участок кривой

мой полимерной фазы, а диаметр — размером недеформированных полимерных областей и фибрилл. Эффективная объемная пористость матриц, получаемых по механизму крейзинга, зависит от условий растяжения (скорости, активности ААС, температуры), природы, структуры и толщины исходной полимерной пленки и от степени ее деформации. Максимальный объем пор, возникающий в процессе крейзинга, составляет 60–70 об. %. Это тот объем, который может быть заполнен вторым компонентом. Таким образом, наоборот, минимальный объем пор в пористой пластине, состоящей из наполнителя, после выжигания матрицы будет составлять только 30–40 об. %. Максимальный же объем пор будет реализовываться в системах с минимальным количеством второго компонента (около 10 об. %), и его теоретическая величина может достигать 90 об. %.

Из рис. 2–3 хорошо видно, что рассматриваемый метод позволяет в широком интервале варьировать размер пор

от нескольких нанометров до нескольких микрон, что зависит от дисперсности полимерной фазы в исходном композите. Кроме того, можно ожидать бимодальное и достаточно широкое распределение пор по размерам, поскольку матрица состоит из недеформированных областей размером от нескольких десятков нанометров (например, размер кристаллических областей) до нескольких микрон и из тонких фибрилл диаметром около 10 нм.

Более подробно характеристики изучаемых пористых систем рассмотрим на примере пластины из диоксида кремния, полученной из композита на основе частично кристаллической пленки оПП со степенью деформации 200 %, содержащей 40 масс. % SiO₂. Плотность пластины составила около 0.7 г/см³. Основные параметры пористой структуры были получены из низкотемпературных сорбционных кривых азота, которые представляют собой классический S-образный вид. На рис. 5 представлено распределение пор по размерам в пластине. Видно, что оно действительно достаточно широкое (размер пор варьируется от 5 до 80 нм) и бимодальное. Средние диаметры пор составляют 9 нм, что соответствует размеру фибрилл, и 43 нм, что, по-видимому, соответствует размеру оставшихся после крейзинга недеформированных кристаллических областей полимера. Удельная поверхность пор оказалась достаточно высокой и составила 305 м²/г. Неожиданно большим оказался объем пор в пластине — 1.5 см³/г, который обычно в пористых системах при таком размере пор в 2–3 раза меньше.

Таким образом, предложенный в работе метод получения пористых неорганических пластин с использованием механизма крейзинга полимеров в жидких средах является достаточно универсальным и позволяет создавать пористые системы, в том числе и с нанометрическим уровнем размера пор, из самых различных веществ неорганической природы (металлов, оксидов, солей). Морфология и параметры пористой структуры подобных пластин хорошо контролируемы на стадии получения и варьируемы в достаточно широких пределах с учетом их последующего применения, например, в качестве фильтров, каталитических систем или пористых носителей.

Работа поддержана грантом государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4371.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schaefer D.W. // Engineered porous materials. MRS Bulletin. 1994. April. P. 14–17.
- Zabukovec Logar N., Kaučič V. // Nanoporous Materials: From Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment. Acta Chim. Slov. 2006. V. 53. P. 117–135.
- Luyten J., Mullens S., Thijs I. // Designing With Pores — Synthesis and Applications. KONA Powder and Particle J. 2010. V. 142. № 28. P. 131–142.
- Shapovalov V. // Porous metals. MRS Bulletin. 1994. April. P. 24–28.
- Takahashi M., Fuji M. // Synthesis and Fabrication of Inorganic Porous Materials: From Nanometer to Millimeter Sizes. KONA. 2002. № 20. P. 84–97.
- Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J. // Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 6. P. 1771–1789.
- Okada K., Yoshizaki H., Kameshima Y., Nakajima A., Madhusoodana C.D. // Synthesis and characterization of mesoporous silica from selectively acid-treated saponite as the precursors. J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 314. № 1. P. 176–183.
- Белов А.Н., Гаврилов С.А., Шевяков В.И. // Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия. Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 223–227.
- Yang X., Li Y., Lemaire A., Yu J., Su B. // Hierarchically structured functional materials: Synthesis strategies for multimodal porous networks. Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. № 12. P. 2265–2307.
- Sifontes A.B., Urbina M., Fajardo E., Melo L., Garcia L., Mediavilla M., Carrion N., Brito J.L., Hernandez P., Solano R., Mejias G., Quintero A. // Preparation of γ -alumina foams of high surface area employing the polyurethane sponge replica method. Latin American Applied Research. 2010. V. 40. P. 185–191.
- Velev O.D., Kaler E.W. // Structured Porous Materials via Colloidal Crystal Templating: From Inorganic Oxides to Metals. Adv. Mater. 2000. V. 12. № 7. P. 531–534.
- Gonçalves M.C., Attard G.S. // Nanostructured Mesoporous Silica Films. Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. V. 4. P. 147–164.
- Noble K., Seddon A.B., Turner M.L., Chevalier P., Mackinnon I.A. // Polysiloxane-Modified Mesoporous Materials. J. Sol-Gel Sci. and Tech. 2000. V. 19. P. 807–810.
- Shaik dawood A.K., Mohamed Nazirudeen S.S. // A Development of Technology for Making Porous Metal Foams Castings. Jordan J. Mechanical and Industrial Engineering. 2010. V. 4. № 2. P. 292–299.
- Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazeing of polymers. Amsterdam: Elsevier. 1995.
- Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит. 2005.
- Волинский А.Л., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф. // Нанокompозиты на основе крейзованных полимеров. Журн. общ. химии. 2002. Т. 2. № 4. С. 575–589.
- Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Нестерова Е.А., Музафаров А.М., Мешков И.Б., Казакова В.В., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Особенности образования фазы диоксида кремния в пористом полипропилене, полученном по механизму крейзинга. Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 3–4. С. 132–140.

19. Вольтинский А.Л., Бакеев Н.Ф., Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Нестерова Е.А., Музафаров А.М., Оленин А.В. Способ получения пористых пластин из кремнезема. Патент № 2320688. Россия. 2006.
20. Казакова В.В., Мякушев В.Д., Стрелкова Т.В., Музафаров А.М. // Сверхразветвленные полиэтоксисилоксаны: синтез и свойства. *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. № 3. С. 423–431.
21. Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Вольтинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Механизм фибриллообразования в крейзах, возникающих при деформировании полимеров в жидких адсорбционно-активных средах. *Высокомолек. соед. Б.* 1989. Т. 31. № 12. С. 887–890.
22. Trofimchuk E.S., Nesterova E.A., Meshkov I.V., Nikonorova N.I., Muzafarov A.M., Bakeev N.Ph. // Polypropylene/silicate composites on the basis of crazed polymer and hyperbranched polyethoxysiloxane. *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 25. P. 9111–9115.
23. Вольтинский А.Л., Никонорова Н.И., Волков А.В., Москвина М.А., Тунян А.А., Ярышев Н.Г., Аржакова О.В., Долгова А.А., Рухля Е.Г., Трофимчук Е.С., Абрамчук С.С., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Метод получения полимерных матричных композитов, содержащих благородные металлы. *Коллоидный журн.* 2010. Т. 72. № 4. С. 458–464.
24. Бакеев Н.Ф., Вольтинский А.Л., Никонорова Н.И., Абрамчук С.С., Трофимчук Е.С., Фадеева И.В., Баринов С.М. // Кристаллизация гидроксипатита в пористых полимерных матрицах, полученных по механизму крейзинга. *ДАН. Химия.* 2009. Т. 426. № 1–3. С. 63–65.
25. Ma J., Yang Z., Wang X., Qu X., Liu J., Lu Y., Hu Z. // Flexible bi-continuous mesostructured inorganic/polymer composite membranes. *Polymer.* 2007. V. 48. P. 4305–4310.
26. Шматок Е.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Вольтинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Параметры пористой структуры и механизм деформации изотактического полипропилена в активных жидких средах. *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 3. С. 577–582.
27. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Вольтинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Образование высокодисперсных частиц никеля пористых полимерных матрицах. *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 2. С. 312–317.