

УДК 544.169:546.287

Нанокompозиты на основе полиэтилена и модифицированных форм кремнезема

Н.И. Никонорова¹, Е.С. Трофимчук¹, И.Б. Мешков², А.Л. Волынский¹, Н.Ф. Бакеев^{1,2}, А.М. Музафаров^{2,3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

²Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, 117393, Москва, Профсоюзная ул., 70

³Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru

Поступила в редакцию: 07.07.2015

Принята в печать: 13.08.2015

Получены полимерные нанокompозиты на основе крейзованных пористых матриц из полиэтилена высокой плотности и модифицированных форм кремнезема с однородным распределением второго компонента по объему полимера. Показано, что содержание фазы кремнезема можно варьировать в широких пределах, максимальная степень заполнения составила около 50 масс. %. Исследована термическая стабильность нанокompозитов. Обнаружено, что она зависит от содержания твердого наполнителя и химического состава форм кремнезема. При содержании второго компонента более 20 масс. % наблюдается сохранение геометрической формы образцами выше температуры плавления полимерной матрицы, что свидетельствует о возникновении каркасной структуры кремнезема. Изучены сорбционные свойства композитов и пористой фазы кремнезема, образующейся после удаления полимерной матрицы. Оказалось, что композиты практически не поглощают азот в условиях низкотемпературной сорбции. Удельная поверхность пористых кремнеземных остатков составила 70–130 м²/г.

NANOCOMPOSITES BASED ON POLYETHYLENE AND MODIFIED SILICA PHASE

The polymer nanocomposites based on solvent-crazed porous matrices of high density polyethylene and modified silica phase, homogeneously distributed through volume of the polymer, are obtained. It is shown that phase content of silica can vary within wide range, the maximum degree of loading is about 50 wt%. The thermal stability of nanocomposites was investigated. It was found that a thermal stability depends on the content of the solid filler and the chemical composition of silica phase. When the content of the second component is more than 20 wt%, an invariability of the geometrical shape of samples above the melting point of the polymer matrix is observed, that is indicated the formation of the frame structure of silica. Sorption properties of the composites and porous residues of silica obtained after removal of the polymer matrix were studied. It was found that composites did not practically absorb nitrogen at the low-temperature conditions. The specific surface area of porous silica residues was 70–130 м²/g.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе полимеров находят все более широкое применение по сравнению с гомополимерами. Новые функциональные свойства композитов достигаются за счет введения частиц неорганической природы и получения гибридных материалов [1, 2]. Одним из наиболее широко используемых наполнителей для промышленных полимеров является диоксид кремния, поскольку он значительно улучшает их механические, барьерные и другие свойства [3, 4]. Подобные полимер-кремнеземные системы оказались интересными в качестве сенсорных материалов на пары полярных жидкостей [5] и как основа для получения мезопористых пластин из кремнезема [6] и протонобменной мембраны для топливного элемента [7, 8].

Явление крейзинга полимеров в жидких средах [9, 10], в результате которого в полимерной матрице формируется нанопористая структура с контролируемыми размерами пор, использовали для получения полимерных композиционных материалов с высоким уровнем взаимной дисперсности компонентов [11–13]. Используя подобный подход, ранее были получены кремнеземсодержащие полимерные нанокompозиты на основе полимерных матриц различной природы [14–16]. При этом оказалось, что кремнеземные частицы в полимерной матрице образуют непрерывную фазу и заполняют почти все поры, что делает систему недоступной для дальнейшей модификации.

Целью данной работы являются получение нанокompозитов на основе матрицы полиэтилена высокой плотности, пористость которой сформирована по механизму делока-

лизованного крейзинга, и модифицированных форм кремнезема как наполнителя, изучение влияния концентрации и химического состава неорганической фазы на термические и сорбционные свойства подобных композиционных материалов. В качестве прекурсоров фазы кремнезема использовали кремнийорганические соединения различного химического состава, а именно, сверхразветвленные полиэтоксисилоксан и полиметилсилсесквиоксан, силокситрийзопропоксититановые производные, что позволяет варьировать плотность и функциональность фазы кремнезема, формирующейся в результате гидrolитической конденсации исходных прекурсорных соединений в объеме пор полимерной матрицы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве полимерной матрицы в работе использовали промышленную экструдированную пленку полиэтилена высокой плотности ПЭВП ($M_w = 200$ кДа, степень кристалличности 70 %, $T_{пл} = 130$ °С, толщина 75 мкм). Из нее были вырезаны образцы прямоугольной формы длиной 50 мм и шириной 100 мм. В качестве прекурсоров, химические формулы которых представлены на рис. 1, использовали сверхразветвленный полиэтоксисилоксан СПЭОС [17] ($M_w = 30$ кДа, плотность 1.17 г/см³, эффективный диаметр молекул 2–5 нм), сверхразветвленный полиметилсилсесквиоксан СПМСС ($M_w = 0.5–1$ кДа), метилдиэтоксисилокситрийзопропоксититан КТП(1) (50 %-ный раствор в толуоле), триэтоксисилокситрийзопропоксититан КТП(2) (55 %-ный раствор в толуоле). Прекурсоры были синтезированы в ИСПМ РАН

им. Н.С. Ениколопова, лаборатория синтеза элементоорганических полимеров.

Пористую полимерную матрицу получали путем одноосного деформирования исходной пленки ПЭВП вдоль направления экструзии в среде *n*-гептана («х. ч.») или изопропанола («х. ч.») до степени деформации 200 % со скоростью 50 %/мин при температуре 20–25 °С. В этих условиях, как ранее было установлено в работе [18], деформация ПЭВП развивается по механизму делокализованного крейзинга. После растяжения пленки фиксировали по периметру в металлические рамки-зажимы. Величина эффективной объемной пористости, определенная как отношение прироста объема полимера к его объему после деформации, составила 35–50 об. %. Удаление жидкой среды (гептана или изопропанола) из пор осуществляли путем продува деформированных пленок потоком воздуха в течение 30 мин.

Для получения композитов сухие пористые матрицы ПЭВП были пропитаны прекурсорами в течение суток и подвергнуты гидролизу над парами 10 %-ного водного раствора HCl в течение 2 суток. Схемы возможных реакций гидролитической конденсации СПЭОС и СПМСС и продукты реакций представлены на *рис. 1*. Полученные образцы промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Количество введенного наполнителя определяли по сухому остатку после выжигания полимерной матрицы в условиях нагрева образцов в открытом фарфоровом тигле при изменении температуры от 25 до 700 °С со скоростью 20 °С/мин на приборе Mettler-TG50. Одновременно были получены кривые зависимости потери массы образцами с ростом температуры, характеризующие процесс термоокислительной деструкции нанокompозитов. Из кривых ТГА определяли температуру начала потери массы (T_n) и температуру 50 %-ной потери массы ($T_{1/2}$) образцами.

Определение характеристик пористой структуры композитов и остатков кремнезема после выжигания полимерной матрицы проводили на основании расчетов изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Съемку изотерм осуществляли на автоматическом сорбтометре ASAP 2010 фирмы Micromeritics. Расчет изотерм проводился с использованием стандартного программного обеспечения прибора.

Сорбционные свойства по отношению к жидкостям определяли по приросту массы композитов после их пропитки ортофосфорной кислотой («х. ч.») или прекурсорами в течение недели. Взвешивание образцов осуществляли на электронных весах AND ER-182A с точностью до 0.001 г.

Структурно-морфологические исследования образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-6390LA в Научно-исследовательском центре коллективного пользования «Нанохимия и химия атмосферы». Сколы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте, затем их прикрепляли при помощи клейкой углеродной ленты к специальному столику и напыляли золотом. Карты распределения элементов в образцах были построены, используя метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, при помощи приставки к электронному микроскопу JEOL EX-54175JMN.

В работе было изучено изменение геометрической формы композитов в процессе нагрева. Для этого вырубали образцы круглой формы диаметром 1 см и следили за изменением отношения $d_{пер}/d_{пар}$, т.е. диаметра, перпендикулярного отношению направления исходной деформации ($d_{пер}$), к диаметру, параллельному направлению исходной деформации ($d_{пар}$). Линейные размеры и их изменение определяли при температурах 25, 50, 80, 110, 130 и 160 °С. Нагрев

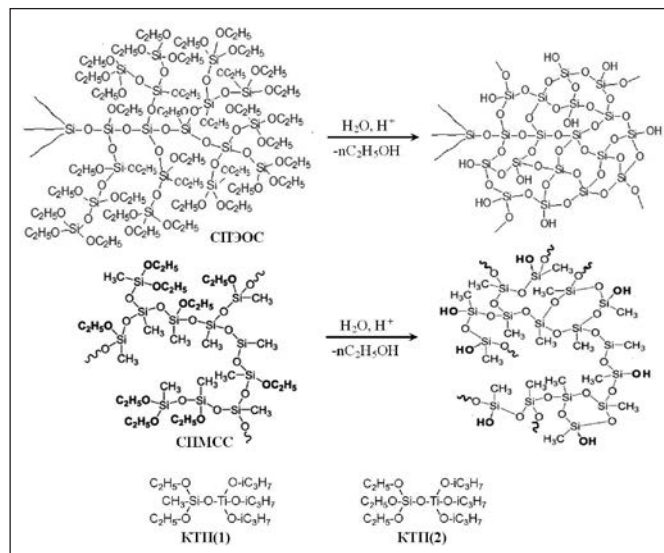


РИСУНОК 1 | Химические формулы использованных в работе прекурсоров фазы кремнезема и схемы реакций гидролитической конденсации СПЭОС и СПМСС

и термостатирование образцов при каждой температуре осуществляли в течение 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе нанокompозиционные материалы были получены на основе матриц ПЭВП, пористая структура которых была сформирована по механизму делокализованного крейзинга, когда возникающие поры локализованы в межламеллярных областях и достаточно однородно распределены по всему объему матрицы [10, 18]. В качестве ААС сред были использованы гептан и изопропанол, для которых максимальная пористость при деформации 200 % составляла около 40 об. %. После введения жидкого прекурсора в поры полимерной матрицы путем пропитки его можно модифицировать химическим путем непосредственно в объеме пор. Проведение реакции гидролитической конденсации в присутствии кислотного катализатора приводит к превращению прекурсорных соединений в твердую фазу кремнезема [19, 20]. На *рис. 1* представлены общие схемы реакций гидролитической конденсации для СПЭОС и СПМСС, приводящие к формированию частиц фазы кремнезема различного химического состава. В зависимости от используемого прекурсора функциональность и гидрофобность получаемых кремнеземов различна. При содержании твердого наполнителя выше 20 масс. % образуется трехмерная (каркасная) структура кремнезема, сильно изменяющая свойства исходного полимера. Общая схема формирования каркасной структуры приведена на *рис. 2*.

Следуя описанной методике, были получены композиты на основе ПЭВП и СПЭОС, СПМСС, кремний-титановых прекурсоров. В результате гидролитической конденсации в композитах на основе СПЭОС трехмерная структура получается с общей формулой $\{SiO_2\}$, СПМСС – $\{CH_3SiO_{1.5}\}$, КТП(1) – $\{CH_3SiO_{1.5}-TiO_2\}$, КТП(2) – $\{SiO_2-TiO_2\}$. В *табл. 1* приведены основные характеристики полученных композитов. Содержание второго компонента варьировалось достаточно в широких пределах от 18 до 42 масс. % в расчете на сухой остаток после выжигания полимерной матрицы. После освобождения образцов из зажимов они практически не изменяли своих линейных размеров, что может являться доказательством формирования твердого трехмерного кар-

ТАБЛИЦА 1 | Характеристики кремнеземосодержащих нанокомпозитов на основе ПЭВП

Прекурсор	Содержание кремнезема, масс. %	Усадка, %	Сорбция жидкостей при 295 К, масс. %		Сорбция азота при 77 К	
			H ₃ PO ₄	прекурсор	V _{пор} , см ³ /г	S _{пор} , м ² /г
СПЭОС	22	6	7	9	—	—
	33	13	5	8	3 × 10 ⁻³	2.2
СПМСС	29	5	1–2	2	—	—
	42	6	3–4	6	0	—
КТП(1)	21	10	8	12	—	—
	24	16	2–3	11	7 × 10 ⁻⁴	1.0

каса из кремнезема в объеме пористой полимерной матрицы в процессе реакции гидролитической конденсации. Нужно отметить, что обычно величина относительной усадки незаполненной пленки ПЭВП, деформированной по механизму крейзинга, составляет 70–80 %.

Электронно-микроскопическое исследование структуры полученных композитов показало, что кремнезем действительно распределен по всему объему полимерной матрицы. На *рис. 3* представлены типичные изображения хрупкого скола подобных материалов и карты распределения химических элементов основных компонентов фаз нанокомпозитов (углерод — для полимерной матрицы, кремний — для фазы кремнезема), которые обычно получают независимо от химической природы исходного прекурсора. Это свидетельствует о том, что морфология образцов и характер распределения второго компонента в объеме полимерной матрицы определяются структурой пористой матрицы, которая зависит от механизма крейзинга.

Одной из важных характеристик полученных полимер-кремнеземных композитов является их способность сорбировать различные вещества в жидком или газообразном состоянии, а также из растворов. Из данных *табл. 1* видно, что наилучшими сорбционными свойствами по отношению к гидрофильным жидким средам (ортофосфорная кислота) обладают композиты на основе СПЭОС. Хуже сорбируют образцы на основе СПМСС, что может быть связано как с наличием гидрофобной метильной группы в прекурсор, а значит и в образовавшейся фазе кремнезема, так и с меньшим содержанием гидроксильных групп. Однако следует отметить, что количество поглощаемой жидкой среды невелико и не превышает 9 масс. % для ортофосфорной кислоты и 12 масс. % для прекурсоров.

Для дополнительной характеристики сорбционных свойств полученных композитов образцы были пропитаны растворами трех различных красителей, а именно, суданом в гептане, эозином в воде и родамином С в этаноле. В водном растворе красителя образцы окрашивались достаточно плохо, за исключением композита на основе СПЭОС. Однако из этанольного и гептанового растворов красителей окраска композитов была намного интенсивнее, чем у исходной пористой полимерной пленки. При этом менее интенсивную окраску имели образцы, полученные с использованием СПМСС, наиболее интенсивную — на основе СПЭОС. Таким образом, сочетание гидрофильной фазы кремнезема и гидрофобной полимерной матрицы придает дифильные свойства композиту, что проявляется в его способности сорбировать вещества различной природы. При этом варьирование хими-

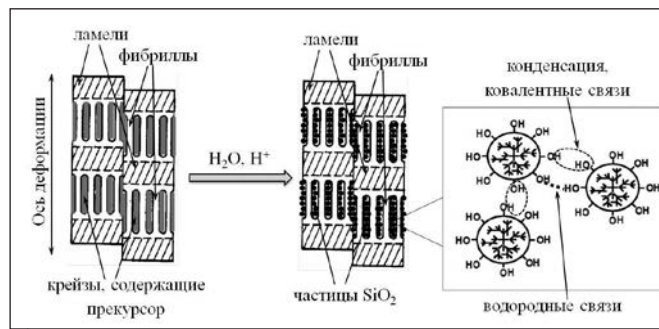


РИСУНОК 2 | Схема формирования фазы кремнезема каркасной структуры внутри пористой полимерной матрицы

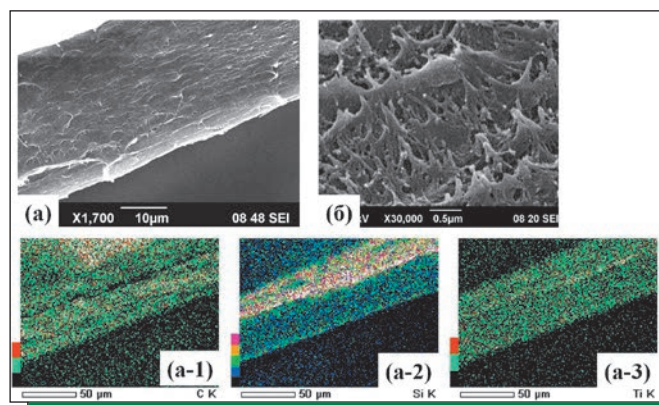


РИСУНОК 3 | (а, б) СЭМ-микротопографии хрупкого скола композита на основе ПЭВП и КТП(1); карты распределения атомов (а-1) С, (а-2) Si и (а-3) Ti. Микротопография (б) — увеличенное изображение участка микротопографии (а)

ческого состава исходных прекурсоров позволяет получать в матрице ПЭВП различные модифицированные формы кремнезема и соответственно изменять соотношение гидрофильно-гидрофобных свойств композитов.

Однако неожиданные результаты были получены при исследовании композитов методом низкотемпературной сорбции азота. Данное исследование проводили для образцов с примерно одинаковым содержанием наполнителя (около 50 масс. %), но различающихся химическим составом фазы кремнезема. Обнаружено, что такие композиты независимо от химического состава второго компонента и структуры трехмерного каркаса практически не сорбируют азот. Этот

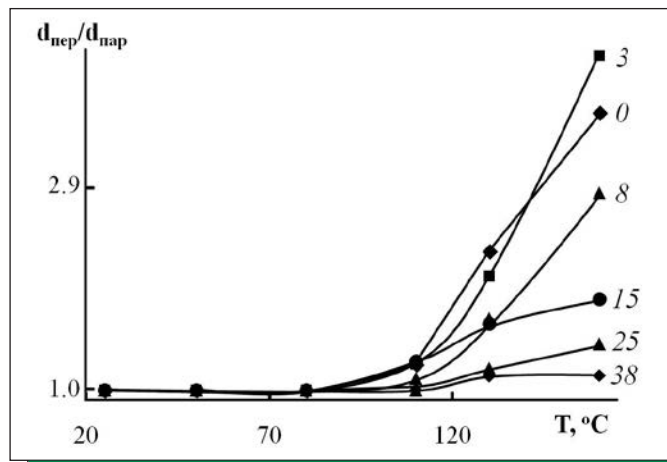


РИСУНОК 4 | Изменение формы композитов, полученных на основе СПЭОС, при нагреве в зависимости от концентрации наполнителя. Массовое содержание наполнителя в композите в пересчете на SiO₂ указано около кривой

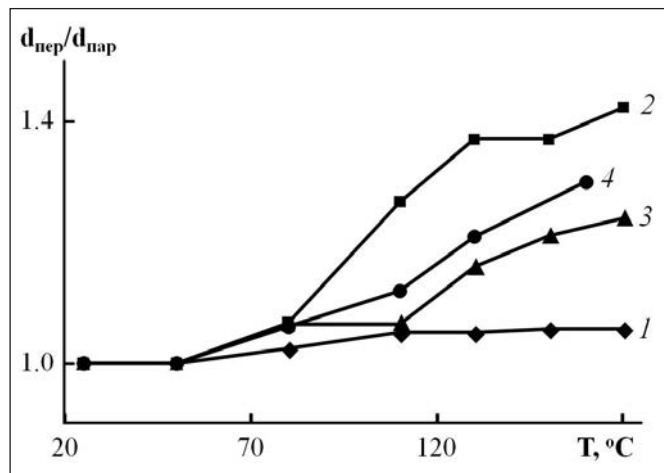


РИСУНОК 5 | Изменение формы композитов, полученных на основе (1) СПЭОС, (2) СПМСС, (3) КТП(1) и (4) КТП(2), при нагреве. Массовое содержание наполнителя во всех образцах составляло 25–35 масс. %

факт указывает на то, что после проведения реакции гидролитической конденсации предоставленный объем пор практически заполнен наполнителем, и композиты обладают достаточно низкими сорбционными свойствами.

Можно предположить, что наблюдаемые существенные различия в характере сорбции жидких сред, растворов красителей и азота полученными композиционными материалами связаны с различиями в механизмах происходящих процессов. Для пористой полиэтиленовой матрицы сорбирующая способность определяется наличием доступных пор. Так, по данным низкотемпературной сорбции азота пористая термофиксированная матрица ПЭВП, полученная по механизму делокализованного крейзинга, имеет объем пор 0.22 см³/г, при этом средний диаметр пор составляет около 30 нм. Введение гидрофильного наполнителя в гидрофобную матрицу резко изменяет механизм адсорбции. В этом случае существенную роль начинают играть химические процессы между наполнителем и поглощаемым веществом, о чем свидетельствуют упомянутые выше данные по сорбции красителей. В частности, окраска композитов с кремнеземом интенсивнее, чем для исходной пористой матрицы полиэтилена. По-видимому, в случае низкотемпературной сорбции азота в основном происходит процесс физической адсорбции газа на доступных границах раздела между частицами кремнезема и полимерной матрицы и в порах вплоть до его конденсации. Поглощение же жидких сред, скорее всего, сопровождается разрушением водородных и в случае фосфорной кислоты, возможно, эфирных связей между частицами наполнителя, которые формируются в процессе образования каркасной структуры (рис. 2). Это, по-видимому, приводит к разрыхлению фазы второго компонента и увеличению сорбирующей способности композита. В случае окрашивания образцов раствором судана в гептане существует дополнительная возможность увеличения концентрации красителя в объеме композита вследствие набухания матрицы ПЭВП в данном растворителе. Кроме того, сам процесс формирования кремнеземной фазы при гидролитической конденсации сопровождается небольшой усадкой фибриллярной структуры матрицы, что дополнительно приводит к уменьшению пористости композита на 5–7 об. %. Использование в качестве растворителей для красителей таких жидкостей, как гептан и спирт, которые являются ААС для ПЭВП, в процессе пропитки может приводить к пептизации фибриллярной структуры полимера, сколлапсировавшей в процессе формирования фазы кремнезема,

что также способствует увеличению сорбционной емкости нанокompозитов.

Рассмотрим влияние концентрации и химического состава прекурсора и, следовательно, получаемой из них фазы кремнезема на термические свойства композитов. Для этого проводили отжиг стандартных образцов при разных температурах вплоть до температур выше температуры плавления полимерной матрицы (130 °C) и наблюдали за изменением их геометрической формы в процессе нагрева. На рис. 4 приведены зависимости изменения отношения $d_{пер}/d_{пар}$ исходного образца круглой формы от температуры нагрева для композитов на основе СПЭОС в зависимости от содержания кремнезема. При относительно низких концентрациях наполнитель не образует в матрице непрерывную фазу, и геометрия образцов сильно изменяется при высоких температурах. При достижении концентрации 20 масс. % и выше количества наполнителя достаточно, чтобы образовать непрерывный каркас из кремнезема, что обуславливает сохранность формы образца выше температуры плавления полимерной матрицы.

На рис. 5 приведены зависимости изменения отношения диаметров $d_{пер}/d_{пар}$ от температуры нагрева для композитов, содержащих модифицированную фазу кремнезема различного химического состава (содержание наполнителя 25–35 масс. %). Синтез твердой фазы второго компонента в матрице ПЭВП позволяет сохранить геометрические размеры образцов даже выше температуры плавления полимера. Лучше всего сохраняют форму композиты на основе СПЭОС. Как следует из рис. 4, содержание наполнителя в данном исследовании превышает перколяционный порог создания каркасной структуры. Жесткий каркас из кремнезема хорошо держит форму образца, и его геометрия фактически не изменяется даже при 160 °C. Хуже всего держат форму композиты на основе СПМСС, что может быть связано с протеканием конденсационных процессов в фазе кремнезема и ее уплотнением при повышенной температуре.

На рис. 6 приведены СЭМ-микрoфотографии поверхностей композитов после нагрева образцов на воздухе до 160 °C. Видно, что полимер перераспределяется в кремнеземном каркасе, мигрируя из объема на поверхность. Наиболее интенсивные процессы перераспределения происходят в композите на основе СПЭОС, что может быть связано с наибольшей несовместимостью полимерной и неорганической фаз. В случае СПМСС и КТП(1) совместимость компонентов лучше

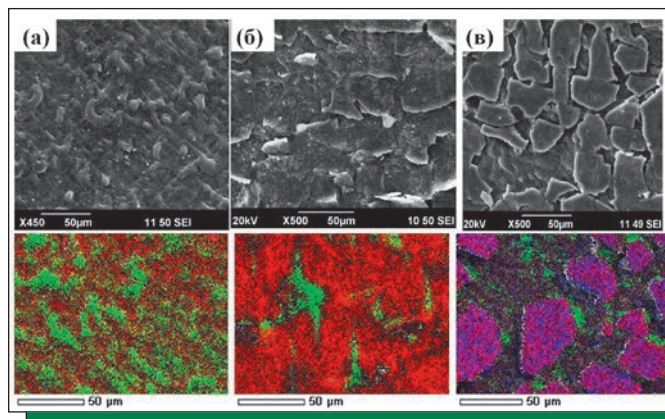


РИСУНОК 6 | СЭМ-микрофотографии поверхностей композитов (сверху) и карты распределения (снизу) атомов углерода (зеленый цвет), кремния (красный цвет) и титана (синий цвет), после нагрева до 160 °С. Композиты получены на основе прекурсоров (а) СПЭОС, (б) СПМСС, (в) КТП(1)

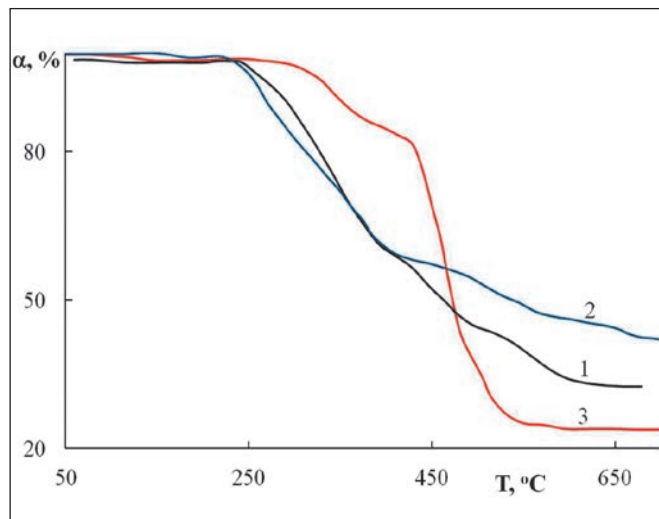


РИСУНОК 7 | Кривые зависимости потери массы от температуры (кривые ТГА) для композитов, полученных на основе: (1) СПЭОС, (2) СПМСС, (3) КТП(1)

ТАБЛИЦА 2 | Характеристические параметры процесса термоокислительной деструкции для кремнеземсодержащих нанокompозитов на основе ПЭВП

Наполнитель	Содержание наполнителя, масс. %	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_{1/2}, ^\circ\text{C}$
—	0	270	400
SiO ₂	22	250	440
	33	270	440
CH ₃ SiO _{1.5}	29	230	440
	42	220	410
CH ₃ Si _{1.5} -TiO ₂	15	300	430
	24	330	450
	33	350	460
SiO ₂ -TiO ₂	16	310	400
	21	340	450

ТАБЛИЦА 3 | Характеристики структуры пористой фазы кремнезема, рассчитанные из кривых сорбции-десорбции азота

Образец	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{пор}}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{нм}$
SiO ₂	0.484	104	27
SiO ₂ (50 %)-SiO _{1.5}	0.318	104	14
SiO ₂ (20%)-SiO _{1.5}	0.219	71	14
SiO ₂ (10 %)-SiO _{1.5}	0.207	60	16
SiO ₂ (5 %)-SiO _{1.5}	0.184	75	12
SiO _{1.5}	0.21	72	14
SiO _{1.5} -TiO ₂	0.511	129	23
SiO ₂ -TiO ₂	0.627	109	25

из-за наличия метильной группы в химической структуре кремнезема.

Нагрев полиолефинов в атмосфере воздуха обычно приводит к началу интенсивных окислительных процессов, что приводит к их деструкции. В данной работе были изучены процессы термоокислительной деструкции полученных кремнеземсодержащих композитов различного химического состава. На рис. 7 приведены кривые потери массы для композитов на основе СПЭОС, СПМСС и КТП(1); в табл. 2 представлены основные параметры, характеризующие процесс термоокислительной деструкции. Потеря массы для чистой матрицы ПЭВП начинается при 270 °С. Введение фазы кремнезема практически не изменяет температуру начала потери массы, а введение CH₃SiO_{1.5} даже несколько ее снижает. Введение же кремнезем-титановой фазы значительно повышает температуру начала потери массы (на 30–80 °С), причем, чем выше концентрация наполнителя, тем значительнее смещение температуры в более высокотемпературную область. Такое стабилизирующее действие может быть

связано как со строением атома титана, имеющим вакантные d-орбитали и способным дезактивировать образующиеся в процессе окисления радикалы, так и с органической оболочкой, остающейся в композитах после гидролиза КТП. Ранее в работе [21] наблюдали аналогичное влияние фазы диоксида титана на процессы термоокислительной деструкции изотактического полипропилена.

При исследовании термоокислительных свойств композитов было обнаружено, что после выжигания полимерной матрицы остаются пористые остатки кремнеземной фазы. Остатки композитов, полученных на основе СПЭОС и КТП, формируют пластины, по форме и внешнему виду соответствующие исходным образцам композитов. После выжигания ПЭВП из композитов на основе СПМСС цельного остатка не получается, и он распадается на отдельные куски. Это может свидетельствовать о меньшей стабильности сетки кремнеземной фазы в таких композитах из-за меньшей функциональности атома кремния в исходном прекурсор (в СПМСС – индекс разветвления 3; в СПЭОС – 4).

Пористая структура остатков была охарактеризована методом низкотемпературной сорбции азота. В *табл. 3* представлены характеристики пористой структуры неорганических остатков, рассчитанные из кривых сорбции-десорбции. Оказалось, что кремнезем-титановые остатки имеют наибольший объем и удельную поверхность пор из всех исследованных образцов, их величина достигает 0.5–0.6 см³/г и 110–130 м²/г соответственно.

Интересный факт получился при исследовании пористых остатков, полученных из композитов на основе смеси прекурсоров СПЭОС/СПМСС различного состава. Оказалось, что при содержании в смеси СПЭОС от 5 до 20 об. % параметры пористых остатков аналогичны тем, что образуются из композитов на основе СПМСС. Из композита, где содержание СПЭОС составляло 50 об. %, получался остаток, в котором объем пор и их удельная поверхность такие же, как из композита на основе СПЭОС, а размер пор в 2 раза

меньше, т.е. как из композита на основе СПМСС. Этот факт открывает возможность контролировать архитектуру пористого кремнезема путем варьирования сочетаний прекурсоров различного химического состава.

Таким образом, проведенные исследования показали, что на основе одной пористой матрицы ПЭВП, полученной по механизму делокализованного крейзинга, и модифицированных форм кремнеземных прекурсоров возможно получение как нанокомпозитов с различными термическими и сорбционными свойствами, так и пористых пластин из кремнезема с варьруемой удельной поверхностью 70–130 м²/г и средним диаметром пор около 15–30 нм. ■

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 13-03-00652) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-1683.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Paul D.R., Robeson L.M. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 15. P. 3187–3204.
- Kangoa S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R. // *Progress in Polymer Science*. 2013. V. 38. № 8. P. 1232–1261.
- Polymer nanocomposites* / Eds Mai Y.-W. and Yu Z.-Z. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited, 2006.
- Zhu X., Melian C., Dou Q., Peter K., Demco D.E., Möller M., Anokhin D.V., Le Meins J.-M., Ivanov D.A. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 14. P. 6067–6074.
- Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Нестерова Е.А., Музафаров А.М., Оленин А.В. Патент РФ № 2324931. Россия, 2006.
- Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Нестерова Е.А., Мальцев Д.К., Якушнов С.А., Иноземцева М.Н., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Российские нанотехнологии*. 2012. Т. 7. № 7–8. С. 41–46.
- Mishra A.K., Bose S., Kuila T., Kim N.H., Lee J.H. // *Progress in Polymer Science*. 2012. V. 37. № 6. P. 842–869.
- Gruzd A.S., Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Nesterova E.A., Meshkov I.B., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. № 10. P. 4132–4143.
- Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров. М.: Физматлит, 2014.
- Yarysheva A.Y., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Bagrov D.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *European Polymer Journal*. 2015. V. 66. P. 458–469.
- Волынский А.Л., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф. // *Журн. общей химии*. 2002. Т. 72. № 4. С. 575–589.
- Goel P., Möller M., Weichold O. // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. № 14. P. 3036–3038.
- Toncelli C., Arzhakova O.V., Dolgova A., Volynskii A.L., Bakeev N.F., Kerry J.P., Papkovsky D.B. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 3. P. 1917–1923.
- Trofimchuk E.S., Nesterova E.A., Meshkov I.B., Nikonorova N.I., Muzafarov A.M., Bakeev N.F. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 25. P. 9111–9115.
- Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Семенова Е.В., Нестерова Е.А., Музафаров А.М., Мешков И.Б., Казакова В.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Российские нанотехнологии*. 2008. Т. 3. № 3–4. С. 132–140.
- Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Нестерова Е.А., Музафаров А.М., И.Б. Мешков А.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 9–10. С. 164–166.
- Kazakova V.V., Rebrov E.A., Myakushev V.B., Strelkova T.V., Ozerin A.N., Ozerina L.A., Chenskaya T.B., Sheiko S.S., Sharipov E.Yu., Muzafarov A.M. // *ACS Symposium Series* 729. 2000. Ch. 34. P. 503–515.
- Ярышева А.Ю., Багров Д.В., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Докл. Академии наук*. 2011. Т. 440. № 5. С. 655–657.
- Muzafarov A.M., Rebrov E.A. // *J. Polym. Sci. A*. 2008. V. 46. № 15. P. 4935–4948.
- Silicon-Containing Dendritic Polymers. Advances in Silicon Science. V. 2* / Eds Dvornic P.R., Owen M.J. Netherlands: Springer, 2009.
- Трофимчук Е.С., Полянская В.В., Москвина М.А., Гроховская Т.Е., Никонорова Н.И., Стрембицкая А.Л., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* 2015. Т. 57. № 1. С. 15–26.