

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОИМИДА С ГИДРОСИЛИКАТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

© С.В.Кононова, Э.Н.Корьткова, К.А.Ромашкова, Ю.П.Кузнецов,
И.В.Гофман, В.М.Светличный, В.В.Гусаров

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 26 апреля 2007 г.

Впервые получены и исследованы полимерные наноконпозиты на основе ароматического полиамидоимида и нанотрубок гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила. Изучены морфология, механические и транспортные свойства сформированных наноконпозитов, что позволило оптимизировать условия их формирования.

Исследования гибридных наноконпозитионных материалов, сочетающих в себе органическую матрицу и неорганические наполнители, вызывают значительный интерес вследствие потенциальной возможности получения композита с улучшенными свойствами. В ряде работ были описаны гибридные системы, физико-механические характеристики которых отличались от присущих исходным веществам [1, 2]. Наиболее ярко такие отличия проявляются при формировании материалов, относящихся к группе наполненных полимеров. Это связано с процессами распределения наноразмерных неорганических частиц в полимерной матрице и определяется в первую очередь следующими факторами: количеством и характером реакционноспособных групп, гидрофильно-липофильным балансом каждого из совмещаемых компонентов, наличием в полимерной структуре фрагментов – «потенциальных лигандов» для выбранного наполнителя, а также его размером и структурой. Наполненные полимеры используются не только при создании новых конструктивных материалов [3, 4], но и в разработках полимерных мембран промышленного назначения, устойчивых в жестких условиях разделительного процесса [5]. Использование полимерных наноконпозитов целесообразно при решении сложных задач, таких как разработка мембран с необходимыми транспортными свойствами на основе материалов с улучшенными механическими характеристиками. Причина – морфологические особенности наноконпозитов, которые проявляются не только в механических свойствах, но и в параметрах проницаемости и селективности испористых мембран. Исследовали структуру и транспортные свойства композитов на основе полиимидов, содержащих неолит 4А или углеродные молекулярные сита [6, 7]. Показано, что при условии хорошего совмещения компонентов полимерного композита упорядоченная структура неорганического составляющего ответственна за эффективность газоразде-

ления [6–8]. Широко известны работы по введению в полимерную матрицу неорганических добавок, в большинстве случаев обладающих кристаллической структурой, с целью усиления барьерных свойств по отношению к газам и жидкостям [9]. Уменьшение величины свободного объема, сопровождающее образование композитов данного типа, приводит к сокращению области молекулярного транспорта пермеата, поскольку его молекулы нерастворимы в кристаллических областях матрицы. Транспорт осуществляется в основном в аморфной области полимера.

В последние годы появились публикации на тему использования в мембранных материалах углеродных нанотрубок [10–12]. Это связано в первую очередь с высокой удельной поверхностью материала нанотрубок и как следствие образованием значительного количества пустот и полостей нанометрового размера. Показано, что нанотрубки на основе углерода обладают диффузионными и сорбционными характеристиками, выгодно отличающими их от известных материалов. Коэффициенты диффузии и сорбционные параметры N_2 и CO_2 в одностенных углеродных нанотрубках, измеренные при комнатной температуре, зависят от диаметра нанотрубок [13].

С появлением работ по синтезу неуглеродных, чаще – оксидных, оксидгидроксидных грубчатых структур различной морфологии и поверхностной активности [14–16] открывается возможность формирования композиционных мембранных материалов каталитического и перапорационного назначения. Известно, что структурные характеристики нанотрубок, их форма, длина и соотношение внутреннего и внешнего диаметров могут определять морфологические особенности [17] композитов. Однако общие принципы совмещения компонентов, а также закономерности транспорта газов и жидкостей через композиты типа полимер–нанотрубки на данный момент не изучены.

В связи с перечисленными причинами большой интерес представляет создание новых композиционных материалов на основе ароматического полиамидомида с использованием в качестве наполнителей неорганических нанотрубок, в частности нанотрубок гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила, а также исследование морфологических особенностей полученных композитов, их механических и транспортных свойств. Выбор наполнителя обусловлен знанием физико-химических основ направленного синтеза в гидротермальных условиях нанотрубок гидросиликатов состава $(Mg, Fe, Ni, Co)_3Si_2O_5(OH)_4$, наличием отработанных методов регулирования их структуры, морфологии и размеров [18], а также данными по введению гидросиликатных нанотрубок в пленки полиимида, приводящему к значительному улучшению механических характеристик материала [3, 17].

Экспериментальная часть

В качестве матрицы для приготовления гибридного композиционного материала был использован поли(дифенилоксидамидо-N-фенилфталенид) (ПАИ) молекулярной массой 57 000, синтезированный по известной методике [19].

В качестве неорганических наполнителей в композитах использовали природный монтмориллонит, интеркалированный четвертичным алифатическим амином, – коммерческий продукт Cloisite 15A (Southern Clay Products, Inc., США), а также нанотрубки (НТ) состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила. Эти НТ были получены гидротермальной обработкой различных прекурсоров – оксида магния и диоксида кремния, $MgSiO_3$ растворами NaOH концентрацией до 3 мас% при температурах 250–450°C и давлениях 30–100 МПа по методике, описанной в работе [14, 16]. Использовали нанотрубки состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ цилиндрической морфологии различных размеров: а) с наружным диаметром $d_n = 10–15$ нм, внутренним $d_b = 2–3$ нм, длиной $L = 100–250$ нм (НТ I); б) $d_n = 20–25$ нм, $d_b = 4$ нм, $L = 500–1000$ нм (НТ II); в) $d_n = 50–110$ нм, $d_b = 5–6$ нм, $L = 300–700$ нм (НТ III).

Композиты готовили в среде N-метил-2-пирролидона (N-МП) при ультразвуковом перемешивании 8 мас%-ных растворов ПАИ на воздухе при комнатной температуре. Длительность перемешивания полученных дисперсий (до 20 ч) определялась необходимой степенью гомогенности полученных композитов. Концентрации неорганических компонентов изменялись от 2 до 10 мас%.

Полученные дисперсии наносили поливом на гладкие поверхности стеклянных пластин, на которых после удаления растворителя в процессе термической

обработки (до 150°C) формировались тонкие непористые пленки толщиной 20 и 40 мкм.

Механические испытания пленок проводили на универсальной установке УТС-10 (фирма «UTStestsysteme», Германия) в режиме одноосного растяжения, растягивающая нагрузка составляла 0,5 МПа. В процессе испытаний измеряли модуль упругости E , предел пластичности σ_n , прочность σ_p и деформацию при разрыве ϵ_p .

Морфологию мембран исследовали методом раствора электронной микроскопии на приборах ISM-35C (Jeol, Япония) и Jeol FE-SEM JSM 6400-F.

Первапорационные характеристики сплошных пленочных мембран определяли для воды, а также при разделении смесей этанол–вода (50 мас% этанола) при температуре 40°C на первапорационной установке с рабочей площадью мембраны 12,4 см². Давление под сухой мембраной (до процесса первапорации) составляло около $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Состав исходного раствора и состав пермеата определяли методом рефрактометрии. Избирательность мембраны характеризовали значением фактора разделения F_{ij} , который для компонентов разделяемой смеси i и j рассчитывали по формуле

$$F_{ij} = [c_i/c_j]_n / [c_i/c_j]_{исх},$$

где $[c_i/c_j]_n$ – отношение концентраций разделяемых компонентов в пермеате, $[c_i/c_j]_{исх}$ – отношение концентраций компонентов в исходной (разделяемой) смеси.

Зная рабочую площадь мембраны и количество прошедшего через мембрану пермеата, можно оценить поток пермеата Π (кг·м⁻²·ч⁻¹).

В предыдущих исследованиях было показано, что в зависимости от условий гидротермального синтеза возможно получение неорганических нанотрубок различного состава, размеров и морфологии («цилиндр в цилиндре», «конус в конусе», а также в виде «муфта») [14, 16, 18]. Указанные исследования позволили в настоящей работе рассматривать морфологические параметры нанотрубок как факторы структурной оптимизации композита ПАИ–НТ. Такой подход оправдан необходимостью формирования композиционного материала без введения в него дополнительных органических веществ, а также без предварительной обработки НТ поверхностно-активными агентами. До настоящего времени добиться наилучшего совмещения неорганической фазы с полимерной удавалось главным образом при введении в среду полимер–НТ дополнительных органических компонентов [20]. Однако при формировании мембранных материалов, разделении жидких или газообразных смесей в которых происходит по механизму

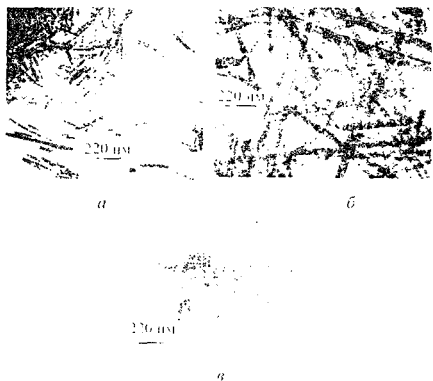


Рис. 1. Электронные микрофотографии нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.
а - НТ I, б - НТ II, в - НТ III.

диффузии сорбции, введение даже небольших количеств дополнительных веществ может кардинальным образом изменить транспортные свойства. По этой причине в настоящем исследовании оптимизацию условий совмещения компонентов проводили без введения органических добавок, путем варьирования структурных и концентрационных параметров, а также условий проведения процесса распределения.

Как в большинстве известных случаев [21], композиты полимер неорганический наполнитель формировали путем интенсивного и длительного перемешивания компонентов в растворах. После 10 ч перемешивания получали визуально однородные дисперсии ПАИ НТ I III, из которых ПАИ НТ I и ПАИ НТ III в течение 1 ч расслаивались, а ПАИ НТ II оставалась визуально однородной. Такой эффект можно прежде всего объяснить различными условиями получения нанотубулярных гидросиликатов. Образцы НТ I синтезированы при гидротермальной обработке смеси оксидов $MgO + SiO_2$ водными растворами $NaOH$ (концентрацией 1 мас%) при температуре 350°C, давлении 70 МПа в течение 1 ч, в результате чего продукт обработки помимо нанотубулярного гидросиликата $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ содержал примесь гидроксида магния $Mg(OH)_2$, а нанотрубки характеризовались небольшим размером и частично состояли из таких дефективных морфологических форм, как «цилиндр в цилиндре», «муфты», трубки с негладкой поверхностью (рис. 1, а). Образцы НТ II синтезированы из смеси $MgO + SiO_2$ в

1 мас%-ном растворе $NaOH$ в оптимальных для получения морфологически однородных нанотрубок условиях (температура 350°C, давление 50 70 МПа, продолжительность 24 ч). Данные образцы не содержали примесей и были представлены цилиндрическими нанотрубками гидросиликата $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, лишенными морфологических дефектов и характеризующимися практически одинаковым диаметром (рис. 1, б). Образцы НТ III получены гидротермальной обработкой смеси $MgSiO_3 + MgO$ в 2 мас%-ном растворе $NaOH$ при температуре 300°C, давлении 70 МПа в течение 48 ч. Продукт синтеза представлен нанотрубками гидросиликата $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и смесью слоистого гидросиликата $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ со структурой монтмориллонита, являющегося промежуточным соединением при синтезе $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ из смеси $MgSiO_3 + MgO$. Нанотрубки НТ III значительно утолщены по сравнению с НТ II, имеют шероховатую поверхность (рис. 1, в). Следовательно, расслоение дисперсий ПАИ НТ I и ПАИ НТ III можно объяснить химической и морфологической неоднородностью неорганических компонентов, вводимых в раствор полимера.

Полном на гладкую поверхность стеклянной пластины визуально однородной устойчивой дисперсии ПАИ НТ II были сформированы испорченные пленки ПАИ-НТ II(10) толщиной 20 и 40 мкм. На рис. 2 представлены микрофотографии верхней (рис. 2, а, б) и нижней (рис. 2, а, в; сформирована со стороны стекла) поверхностей пленки толщиной 20 мкм. Как видно из рис. 2, испорченные пленки ПАИ НТ II(10) характеризуются наличием фрагментов абсолютно различной морфологии, причем неоднородности структуры прослеживаются по всей толщине пленки и связаны с плохой совместимостью полимерного и неорганического компонентов. Наличие вблизи верхней поверхности более однородных областей привело к предположению о возможности получения однородной пленки вследствие увеличения времени перемешивания компонентов. Такая возможность была реализована. На рис. 2 представлены также микрофотографии верхней (рис. 2, д) и нижней (рис. 2, е) поверхностей поливной пленки из дисперсии ПАИ НТ II(20), полученной в результате 20 ч перемешивания компонентов в растворе. Представленные данные свидетельствуют о формировании однородной дисперсии и однородной композиционной пленки, рельефы поверхностей которой аналогичны соответствующим рельефам однородной пленки базисного полимера ПАИ.

Введение гидросиликатных наночастиц (нанотрубок и интеркалированного монтмориллонита ММТ-15А) в матрицу ПАИ привело к существенным изменениям в механических свойствах полученных из этих

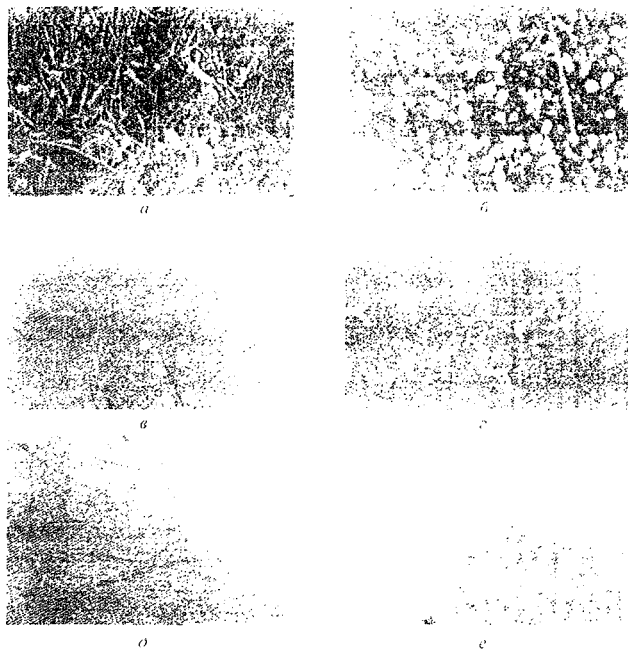


Рис. 2. Электронные микрофотографии верхних (а, б, д) и нижних (в, з, е) поверхностей пленок ПАН-ПИИ П(10) (а з) и ПАН-ПИИ П(20) (б, е) толщиной 20 мкм.

Таблица 1

Механические характеристики пленок при различном составе соответствующих наноккомпозитов и длительности гомогенизации их растворов τ

Тип наночастиц	с, * мас.%	τ , ч	E, ГПа	σ , МПа		ϵ_p , %
				σ_H	σ_p	
Нанотрубки	0 (ПАН _{чех})	10	4.02±0.07	102±3	127±4	45±3
	2	10	4.36±0.19	107±3	126±4	35±4
	2	20	4.94±0.14	122±3	141±3	31±3
	10	20	4.18±0.08	106±6	104±6	До 29
MMT-15A	2	10	4.80±0.13	119±3	118±4	5.0±0.5

* с – концентрация неорганического компонента; то же для табл. 2, 3.

композиций пленок по сравнению с пленками немодифицированного ПАИ (табл. 1). В работах [3, 22] было показано, что изменения механического поведения пленок гетероциклопептичных полимеров, вызванные введением в полимер нанодобавок, выражаются в первую очередь в повышении жесткости материала: росте модуля упругости, предела пластичности и в ряде случаев прочности. Одновременно с этими изменениями часто наблюдается существенное снижение предельной деформации пленок до разрушения, вплоть до получения хрупких образцов.

Первая из указанных тенденций в полной мере реализуется в пленках нанокomпозиций, полученных в данной работе. Действительно, введение в ПАИ как нанотрубок, так и ММТ уже в довольно низких концентрациях 2 мас%, что соответствует объемной концентрации наночастиц чуть более 1%, приводит к заметному росту модуля упругости и предела пластичности материала. Отметим, что полученные результаты наглядно демонстрируют принципиальную важность достижения высокой однородности распределения наночастиц в объеме полимера для реализации эффективной модификации матричного материала. Действительно, существенный рост жесткости материала достигается только после длительной (20 ч) механической гомогенизации дисперсии нанокomпозита ПАИ-НТ в растворителе, в то время как за 10 ч гомогенизации в тех же режимах достичь высокой степени изменения жесткости не удается. Этот результат хорошо согласуется с данными электроно-микроскопического исследования пленок (рис. 2).

Об этом же свидетельствуют результаты введения в ПАИ повышенных (10 мас%) концентраций нанотрубок (табл. 1). В этом случае получена пленка, мало отличающаяся от исходного ПАИ как по модулю, так и по пределу пластичности. Причиной этого эффекта является, по-видимому, процесс агрегации наночастиц в растворе, реализация которого при повышении концентрации последних отмечена в ряде работ [23, 24].

Результаты механических испытаний демонстрируют существенную разницу в поведении материалов, содержащих гидросиликатные нанотрубки и наностол ММТ. С одной стороны, ММТ-15А коммерческий интеркарированный продукт, заранее подготовленный для диспергирования в полимерных матрицах. Поэтому высокое качество распределения его в ПАИ удается достичь легче, чем при введении нанотрубок: уже после 10 ч гомогенизации нанодисперсии получены пленки с высокими значениями модуля и предела пластичности, близкими к тем, что получены после 20 ч гомогенизации суспензий с нанотрубками. С другой стороны, пленки нанокomпозитов, содержащих нанотрубки, существенно превосходят материал, модифицированный ММТ, по своим деформационным характеристикам.

Действительно, ПАИ ММТ, как и целый ряд нанокomпозиций, описанных в литературе, разрушаются в условиях одностороннего растяжения уже в области предела пластичности (деформация до разрушения - 5%), что существенно затрудняет практическое использование таких пленок. При введении в ПАИ нанотрубок в той же концентрации (2 мас%) заметного падения деформируемости пленок по сравнению с исходным материалом не отмечается: при растяжении таких нанокomпозиционных пленок наблюдается (как и на пленках ПАИ) образование шейки, ее распространение через образцы и последующий переход к участку деформационного упрочнения, на котором и происходит разрушение образца. Таким образом, использование гидросиликатных нанотрубок для модификации ПАИ позволяет получить пленки, сочетающие повышенную жесткость и высокие деформационные свойства.

Еще одна особенность механического поведения нанокomпозиционных пленок ПАИ-НТ П(20) связана с характером разрушения материала при низких температурах. В то время как пленка ПАИ при температуре кипения жидкого азота демонстрирует хрупкое разрушение, на пленках нанокomпозиций ПАИ-НТ П(20) получить хрупкие сколы в тех же условиях не удалось - при этих температурах характер деформационного поведения материала остается пластическим. Картина пластического разрушения пленки нанокomпозита ПАИ-НТ П(20) при температуре кипения жидкого азота представлена на рис. 3.

Изучение транспортных свойств соответствующих пленок (гомогенных мембран) в процессе переработки показало, что введение в полимерную матрицу пористых неорганических частиц трубчатой структуры (нанотрубки типа НТ I III) без дополнительной их обработки (как химической, так и ориентационной) приводит к увеличению потока воды через соответствующую пленочную мембрану (табл. 2, образцы № 2-4), и в наибольшей степени - в случае



Рис. 3. Электронная микрофотография области низкотемпературного разрушения пленки ПАИ-НТ П(20).

Таблица 2

Проницаемость по воде непористых пленок композитов ПАИ–НТ I–III в сравнении с непористой пленкой ПАИ в процессе первапорации при 40°C

№ образца	Образец	c , мас%	l ,* мкм	P , кг·м ⁻² ·хч ⁻¹	P/l ,* кг·м ⁻² ·хч ⁻¹ ·мкм
1	ПАИ	0	15	0.043	0.645
2	ПАИ–НТ I	2	15	0.044	0.660
3	ПАИ–НТ II	10	15	0.084	1.260
4	ПАИ–НТ III	2	12	0.056	0.672

* l – толщина образца, P – проницаемость образца, нормированная по толщине.

Таблица 3

Поток пермеата P и фактор разделения по воде F_v непористых пленок композитов (образцы № 5, 6) в сравнении с непористой пленкой ПАИ (образец № 1) при первапорационном разделении (40°C) водного раствора, содержащего 48 мас% этанола

№ образца	Образец	c , мас%	l ,* мкм	P , кг·м ⁻² ·хч ⁻¹	F_v
1	ПАИ	0	15	3.20	5.5
5	ПАИ–НТ II	2	15	3.75	7.9
6	ПАИ–ММТ-15А	2	15	2.35	5.8

* Характеристики ПАИ хорошо коррелируют с представленными ранее [25].

НТ-II при условии хорошего совмещения компонентов композиционного материала (табл. 2, образец № 3). В табл. 3 приведены в сравнении результаты испытаний пленок ПАИ, ПАИ–НТ II(20) (2 мас%), а также композиционной пленки ПАИ–ММТ-15А (2 мас%), полученной в условиях формирования ПАИ–НТ II(20), при дегидратации водного раствора этанола (48 мас% этанола) в процессе первапорации при 40°C. При этом с увеличением концентрации нанотрубок в композите от 2 до 10 мас% (табл. 3, образец № 5 и табл. 2, образец № 3 соответственно) проницаемость материала для таких полярных жидкостей, как вода и этанол, увеличивается. Возможным объяснением данного эффекта могло бы быть влияние на проницаемость материала потенциально вероятного возникновения микронеоднородностей или микродефектов (на наноразмерном уровне или более крупных) в непористой матрице композиционной пленки в результате введения неорганической

составляющей. Однако такое предположение легко опровергается при анализе данных табл. 3, поскольку в результате введения в пленку ПАИ 2 мас% НТ II формируется композит, для которого значение фактора разделения смеси вода/этанол не только не уменьшается, но и несколько увеличивается по сравнению с фактором разделения гомогенной пленки ПАИ.

Найденным свойством (увеличением проницаемости жидкостей в результате введения неорганических нанотубулярных добавок) полученный композиционный материал ПАИ–НТ II(20) существенно отличается от типичных композитов типа полимер–неорганический наполнитель. Введение неорганических частиц в полимерную матрицу, как правило, приводит к формированию в ней непроницаемой для газов и жидкостей неорганической фазы и к снижению зоны массопереноса. В результате проницаемость непористых пленок падает [26]. По этой причине введение в тех же условиях в матрицу ПАИ 2 мас% частиц ММТ-15А приводит к формированию композиционного материала с пониженной проницаемостью, как показано в табл. 3. Поскольку неорганические частицы ММТ-15А и гидросиликатные нанотрубки близки по химическому составу, а в рассматриваемых системах отсутствуют другие компоненты и исключаются изменения условий формирования, можно предположить определяющее влияние на транспортные свойства пленок их структурных особенностей на наноразмерном уровне.

Выводы

На основе поли(дифенилосидамидо-N-фенилфталальмида) и слоистого гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, имеющего трубчатое строение, получен новый нанокomпозиционный материал с улучшенными физико-механическими свойствами, проницаемый в процессе первапорации по отношению к полярным жидкостям, в частности водно-спиртовым растворам, в большей степени, чем исходный полимер.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-81005-Бел).

Авторы выражают признательность И.А.Дроздовой и И.Л.Потокину за проведение электронно-микроскопических исследований.

Список литературы

- [1] Sreekumar T.V., Liu T., Min B.G. et al. // Adv. Mat. 2004. V. 16. N 1. P. 58–61.
- [2] Корыткова Э.Н., Плишварова Л.Н., Добродумов А.В. и др. // Тез. докл. V Междунар. науч. конф. «Химия

- твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии» 2005. С. 22–24.
- [3] *Yudin V.E., Otaigbe J.U., Gladchenko S. et al.* // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 1306–1315.
- [4] *Неверов В.М., Чаалун С.Н., J.Blackwell и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42А. № 3. С. 450–461.
- [5] Pat. US. 5932361. Ceramic-based membranes.
- [6] *Vu De Q., Koros W. J., Miller S. J.* // *Industrial & eng. chem. research*. 2002. V. 41. N 3. P. 367–380.
- [7] *Moaddeb M., Koros W.J.* // *J. Membrane Sci.* 1997. V. 136. N 1. P. 273–277.
- [8] *Singh-Ghosal Anshu, Koros W. J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 3647–3654.
- [9] *Nunes S.P., Peinemann K.V., Ohlrogge K. et al.* // *J. Membrane Sci.* 1999. V. 157. P. 219.
- [10] *Potschke P., Fornes T.D., Paul D.R.* // *Polymer*. 2000. N 41. P. 3861.
- [11] *Baughman R.H., Zakhidov A.A., Heer W.A.* // *Science*. 2002. V. 297. P. 787–792.
- [12] *Sholl D.S., Johnson J. K.* // *Science*. 2006. V. 312. N. 5776. P. 1003–1004.
- [13] *Skoulidas A., Sholl D.S.* // *Am. Inst. Chem. Eng. Annual Meeting, Cincinnati, OH, November 2005*.
- [14] *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В.* // Сб. тр. «Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем». СПб: РИО СПбГТИ (ТУ), 2002. С. 54–59.
- [15] *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В.* // Температурные функциональные покрытия: Тр. XIX Всерос. совеща. Т. 1. СПб, 2003. С. 186–189.
- [16] *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др.* // *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30. № 1. С. 72–78.
- [17] *Gofman I., Svetlichniy V., Yudin V. et al.* // *Bull. Czech. Composite a. Carbon Materials Soc.* 2006. N 1. P. 33–37.
- [18] *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* // *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31. № 6. С. 1099–1106.
- [19] *Гусинская В.А., Котон М.М., Батракова Т.В., Ромаикова К.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. № 12. С. 2681.
- [20] *Добродумов А.В., Гофман И.В., Корыткова Э.Н. и др.* // Тез.докл. III Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнология». СПб. 2006. С. 239–240.
- [21] *Wise K.E., Park C., Siochi E.J. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2004. N 391. P. 207.
- [22] *Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F. et al.* // *Polymer*. 2002. V. 43. N 3. P. 813.
- [23] *Zhang Yi-He, Wu Jun-Tao, Fu Shao-Yun et al.* // *Polymer*. 2004. V. 45. N 22. P. 7579.
- [24] *Jiang Xiaowen, Bin Yuezhen, Matsuo Masaru* // *Polymer*. 2005. V. 46. N 18. P. 7418.
- [25] *Копонова С.В., Кузнецов Ю.П., Ромаикова К.А. и др.* // ЖПХ. 1995. Т. 68. № 8. С. 1361–1366.
- [26] *Yamaguchi T., Miyazaki Y., Nakao S. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 177–184.