

УДК 678:661.183.7:544.773.433

**О.В.Слисенко, Е.В.Лебедев****СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ  
НА ОСНОВЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ**

На основе модифицированного  $\text{SiO}_2$  синтезированы гибридные органо-неорганические наноконкомпозиты, в которых органическая и неорганическая составляющие химически связаны между собой посредством бифункционального кремнийорганического “спейсера”. Наличие химического взаимодействия между компонентами системы доказано методом ИК-спектроскопии. При формировании гибридной структуры происходит образование ковалентно связанных между собой слоев полисилоксана с аминоалкильными группами, как результат конденсации кремнийорганического “спейсера” на поверхности  $\text{SiO}_2$ , и слоя органического гетероцепного полимера, что приводит к изменению морфологических особенностей поверхности силикагеля.

**ВВЕДЕНИЕ.** В литературе для обозначения наноструктурированных материалов, полученных взаимодействием составляющих различной химической природы, чаще всего органических и неорганических, и сохраняющих определенные свойства исходных компонентов, используют термины гибридные наноконкомпозиты, наногибриды, наноструктурные композиты, органо-неорганические композиты (ОНК) и др. [1–3]. ОНК, как правило, проявляют синергизм свойств (механических, термических, электрических, магнитных, оптических) исходных компонентов, что ведет к значительному улучшению характеристик конечных систем [4]. Одной из наиболее перспективных неорганических составляющих ОНК является  $\text{SiO}_2$ , что объясняется его доступностью, термической стабильностью и возможностью получать на его основе вещества с различными функциональными группами.

Как известно, стабильность ОНК определяется, главным образом, прочностью и удельной плотностью связей между органическими и неорганическими компонентами. Несмотря на устойчивость систем с высокой плотностью водородных связей, например между  $\text{C}=\text{O}$ -малеимидных групп полиимидов и  $-\text{SiOH}$ -групп  $\text{SiO}_2$ , что было использовано для получения гибридных композитов полиимид/ $\text{SiO}_2$  [5], они могут разрушаться под действием различных факторов, таких как pH, температура, механические нагрузки, поэтому наиболее эффективный подход

при получении ОНК на основе  $\text{SiO}_2$  — использование органических производных кремния, так называемых “спейсеров”, функциональные группы которых способны к образованию ковалентных связей как с органической (полимерной), так и с неорганической (кремнезем) составляющими. Это способствует формированию устойчивой структуры ОНК. В качестве “спейсера” обычно используют алкоксисиланы, содержащие в своей структуре различные функциональные группы, такие как  $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$  [6–8], наличие которых обеспечивает взаимодействие между компонентами при формировании гибридных систем.

В литературе известны различные способы введения фрагментов  $-\text{Si}-\text{O}-$  в структуру полимеров с получением гибридных материалов. Полиуретан с гибридной структурой получали традиционной реакцией полиприсоединения диолов и диизоцианатов при частичной замене полиэфирной составляющей (полиэтиленгликоля) на полидиметилсилоксан с концевыми  $-\text{OH}$ -группами [9]. Использование алкоксипроизводных силана в качестве “спейсера” и прекурсора  $\text{SiO}_2$  предложено в работе [10], где гибридный материал получали двустадийным методом, на первой стадии которого путем взаимодействия полиэфира с концевыми аминогруппами и алкоксисилана с оксиановыми группами формируется преполимер с концевыми триалкоксисилильными фрагментами, после чего стандартным

золь–гель методом формировалась дисперсная неорганическая составляющая нанокомпозита. При получении люминесцентных гибридных материалов на основе комплексов переходных металлов с 2-гидроксиникотиновой кислотой [11] ковалентное взаимодействие между наночастицами золя  $\text{SiO}_2$  и органическим компонентом обеспечивалось введением в реакционную среду алкоксисилана с  $-\text{NCO}$  функциональной группой.

Однако наиболее распространенным способом получения  $\text{SiO}_2$ -содержащих гибридов является модификация поверхности высокодисперсного кремнезема для придания ей реакционной способности по отношению к органической составляющей системы. Полиуретановые нанокомпозиты, содержащие нанодисперсный  $\text{SiO}_2$ , с гибридной структурой получали посредством предварительной модификации поверхности наночастиц  $\text{SiO}_2$  алкоксисиланом с концевыми  $-\text{NCO}$ -группами с их последующим участием в реакции полиприсоединения с ди- или триолами и диизоцианатами [12]. Использование 2-(метакрилоил-окси)этил изоцианата для модификации поверхности высокодисперсного  $\text{SiO}_2$  позволило получить высокореакционноспособный наполнитель, а при его сополимеризации с уретандиметакрилатом — гибридные нанокомпозиты [13].

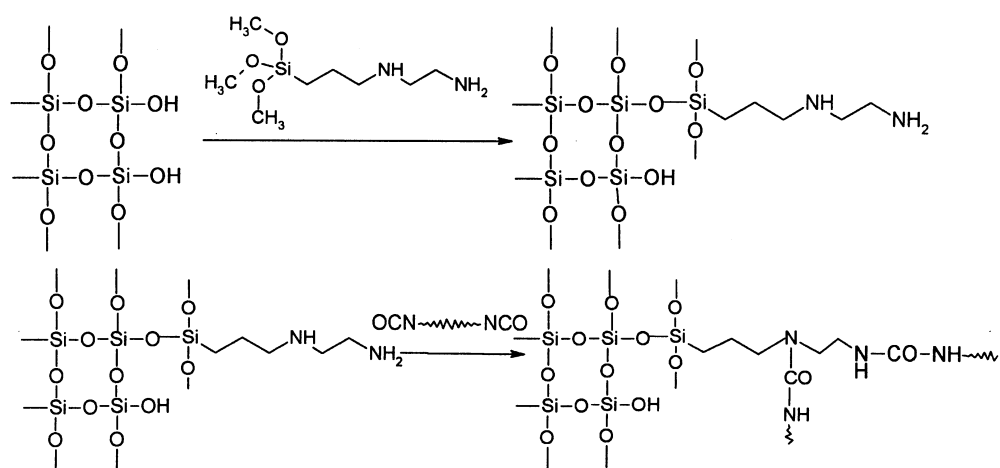
Таким образом, как уже было упомянуто ранее, эффективность формирования гибридных систем на основе  $\text{SiO}_2$  с улучшенным комплексом свойств непосредственно связана с наличием на его поверхности определенных функциональных групп, способных образовывать ковалентно связанную структуру с органическим компонентом ОНК. В данной работе для обеспечения эффективного взаимодействия между изоцианатсодержащим органическим полимером и неорганическим компонентом ( $\text{SiO}_2$ ) поверхность последнего функционализировали прививкой N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана, имеющего в своей структуре две аминогруппы. На основе модифицированного  $\text{SiO}_2$  синтезированы гибридные ОНК, в которых органическая и неорганическая составляющие химически связаны между собой посредством кремнийорганического “спейсера”  $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$  и  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  связями. Наличие химического взаимодействия между компонентами системы доказано методом ИК-спектроскопии. Изучены

морфологические особенности и термические свойства синтезированных ОНК.

*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.* Раствор силиката натрия, использованный в работе, имеет модуль (молярное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ), равный  $2.85 \pm 0.05$ , плотность  $1.49 \text{ г/см}^3$ , содержание свободной воды 50 % мас. В качестве бифункционального реагента, “спейсера”, использовали N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилан (АПТС) фирмы Merck KGaA. Макродиизоцианат (МДИ) на основе толуилендиизоцианата (ТДИ, смесь 2,4- и 2,6- изомеров с соотношением 65:35) и полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) ( $M_w = 1050$ ) выступал в роли органической составляющей.

Силикагель (СГ) получали введением в 25 %-й раствор силиката натрия 20 %-го раствора  $\text{HCl}$  до образования геля. Образовавшийся гидрогель многократно промывали дистиллированной водой для удаления примесей и выдерживали в 50 %-м растворе  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  в течение 24 ч при комнатной температуре. Функционализацию  $\text{SiO}_2$  проводили в реакционной среде, имеющей следующий состав  $\text{H}_2\text{O} : \text{АПТС} : \text{EtOH} : \text{гексан} = 2.5:0.8:1:1$  (мас.). Детальный механизм взаимодействия алкоксипроизводных силанов с поверхностью СГ и возможные побочные процессы подробно рассмотрены в работах [6, 14–16]. Химическая структура поверхностного слоя силикагеля, модифицированного аминсодержащим органосиланом, может быть доказана комплексным применением методов ИК-твердофазной  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР спектроскопии, как это сделано ранее в работе [16]. На последнем этапе, после удаления из реакционной среды  $\text{H}_2\text{O}$  путем замены растворителя [17, 18], получали гибридные ОНК введением модифицированного АПТС силикагеля в раствор МДИ в ДМФА согласно схеме, приведенной на с. 48.

ИК-спектральный анализ гибридных ОНК выполняли с помощью ИК-спектрометра Bruker Tensor 27 DTGS с Фурье-преобразованием. Термическую стабильность материала изучали методом термогравиметрического анализа, ТГА, исследования проводили на оборудовании TG 50 Mettler Toledo при скорости линейного нагрева  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Измерения осуществляли при постоянном удалении продуктов деструкции в диапазоне рабочих температур  $25\text{—}600^\circ\text{C}$  в атмосфере азота. Морфологию пористых материа-



лов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на комплексе JEOL JSM 6060 LA с ускоряющим напряжением 30 кВ.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** На рис. 1 приведены ИК-спектры полученного силикагеля (спектр 1), силикагеля, модифицированного АПТС (спектр 2) и системы СГ—АПТС—МДИ (спектр 3). Для полученного СГ (спектр 1) характерно наличие широкой полосы поглощения в области 3600—3100 см<sup>-1</sup>, являющейся результатом суперпозиции полос поглощения, отвечающих колебаниям свободных и “связанных” водородными связями ОН-групп. Структурные

особенности силикагеля подтверждаются, во-первых, наличием в области 1300—860 см<sup>-1</sup> интенсивной широкой полосы с максимумом 1090 см<sup>-1</sup>, образованной в результате наложения нескольких полос с максимумами при 1278, 1180 и 958 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют валентным асимметричным и симметричным колебаниям связи Si—O—Si, и, во-вторых, появлением полос 802 и 469 см<sup>-1</sup>, характеризующих валентные колебания ν(O—Si—O) и деформационные колебания δ(Si—O—Si) соответственно, в трехмерной кремний-кислородной структуре [19]. Полосы поглощения с максимумами при 3443 и 1661 см<sup>-1</sup> относят к колебаниям ОН-групп, которые свидетельствуют о наличии в образце молекул воды [19]. Химическая модификация СГ функциональным реагентом АПТС приводит к значительным изменениям по сравнению со спектром исходного SiO<sub>2</sub>. Так, происходит заметное уменьшение количества ОН-групп, о чем свидетельствует исчезновение полосы поглощения при 3615 см<sup>-1</sup> и уменьшение интенсивности полосы при 3443 см<sup>-1</sup>.

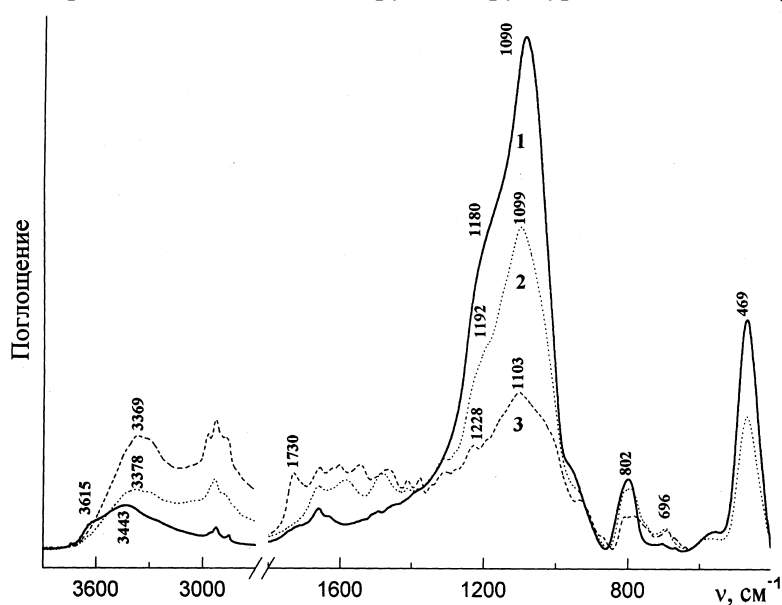


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – СГ; 2 – системы СГ—АПТС; 3 – гибридного ОНК СГ—АПТС—МДИ.

Присутствие аминогрупп привитого АПТС на ИК-спектре модифицированного СГ отмечено по появлению полос валентных (максимумы при 3378 и 3306 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1587 см<sup>-1</sup>) колебаний NH-групп [20, 21]. Кроме того, на спектре системы СГ—АПТС, по сравнению с исходным спектром SiO<sub>2</sub> обнаружено

появление новых полос, а именно  $\nu(\text{CN})$  при  $1483 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Si}-\text{CH})$  с максимумом при  $1312 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_s(\text{C}-\text{C})$  при  $795 \text{ см}^{-1}$ . О протекании реакции конденсации между силанольными группами на поверхности силикагеля и метокси-группами АПТС может свидетельствовать сдвиг полос поглощения  $\nu_{as}(\text{Si}-\text{O})$  с  $1180$  до  $1192 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{Si}-\text{O})$  с  $1090$  до  $1099 \text{ см}^{-1}$  и  $964$  до  $944 \text{ см}^{-1}$ . При взаимодействии аминогрупп модифицированного СГ и  $-\text{NCO}$ -групп МДИ происходит формирование гибридного ОНК, о чем свидетельствует появление на ИК-спектрах новых полос поглощения:  $1730 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей валентным колебаниям карбонильной группы  $\nu(\text{C}=\text{O})$  CONH-фрагмента,  $\delta(\text{NH})$  с максимумом при  $1543 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(\text{CN})$  при  $1228 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, по сравнению со спектром СГ—АПТС наблюдаются характерные сдвиги уже имеющихся полос поглощения, что можно заключить из данных, представленных в табл. 1.

Таким образом, по результатам ИК-спектрального анализа установлено, что АПТС играет роль бифункционального компонента, использование которого позволяет регулировать взаимодействие между органической и неорганической составляющими нанокомпозита, а также обеспечивает формирование гибридной структуры полученной системы.

Анализ морфологических особенностей полученных образцов (рис. 2) показал, что исходный образец СГ обладает пористой структурой, образующейся при агрегации наноразмерных полидисперсных частиц  $\text{SiO}_2$  и их агрегатов. Минимальный размер частиц  $\text{SiO}_2$ , полученных осаждением из раствора силиката натрия, равен  $30$ — $40 \text{ нм}$  (из-за особенностей данного способа получения  $\text{SiO}_2$  возможно наличие частиц меньшего размера), которые образуют более крупные

Т а б л и ц а 1

Соотнесение полос поглощения модифицированных ОНК

Полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$			Соотнесение полос
СГ	СГ—АПТС	СГ—АПТС—МДИ	
3615	—	—	$\nu(\text{OH})$ из $\text{Si}-\text{OH}$
3443	—	—	$\nu(\text{OH})$ из $\text{H}_2\text{O}$
3277	—	—	$\nu(\text{OH})$
—	3378	3369	$\nu(\text{NH})$
—	3306	3316	$\nu(\text{NH})$
—	—	2968	$\nu(\text{CH})$
2923	2935	2930	$\nu_{as}(\text{CH})$
2854	2887	2872	$\nu_s(\text{CH})$
—	—	1730	$\nu(\text{C}=\text{O})$ из CONH
1661	1661	1656	$\delta(\text{OH})$ из $\text{H}_2\text{O}$
—	1587	1603	$\delta(\text{NH})$
—	—	1543	$\delta(\text{NH})$
—	1483	1466	$\nu(\text{CN})$
—	1312	1307	$\delta(\text{Si}-\text{CH})$
—	—	1228	$\nu(\text{CN})$
1180	1192	1190	$\nu_{as}(\text{Si}-\text{O})$
1090	1099	1103	$\nu(\text{Si}-\text{O})$
964	944	935	$\nu(\text{Si}-\text{OH})$
802	811	812	$\nu_s(\text{Si}-\text{O})$
—	795	785	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$

агрегаты размером около  $120$ — $150 \text{ нм}$ . Крупные агрегаты, в свою очередь, формируют субмикронные структуры размером около  $400 \text{ нм}$ . Поры в полученном образце представляют собой пустоты между частицами (агрегатами)  $\text{SiO}_2$ , обладающие формой вытянутых каналов, расстояние между стенками которых составляет около  $30$ — $70 \text{ нм}$ . При функционализации образца СГ кремнийорганическим модификатором (рис. 2, б) происходит его прививка к поверхности частиц (агрегатов)  $\text{SiO}_2$  и ряд конденсационных процессов, приводящих к образованию поверхностного слоя  $\text{SiO}_2$  с высокой концентрацией аминогрупп. Протекающие указанные процес-

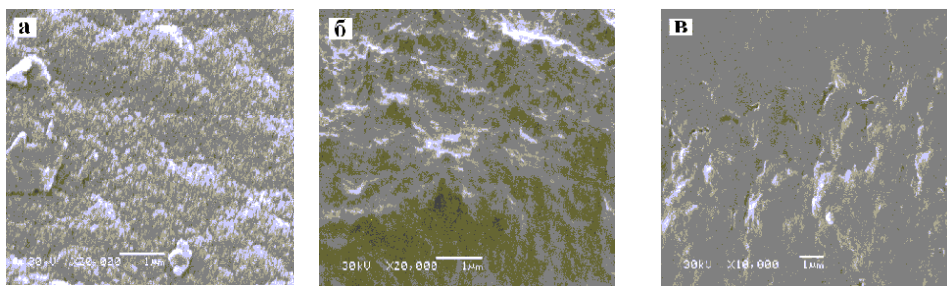


Рис. 2. Типичные СЭМ-фотографии образцов: исходный СГ (а), СГ—АПТС (б), СГ—АПТС—МДИ (в).

сов приводит к частичному заполнению пустот силикагеля, что, согласно с данными СЭМ, сопровождается формированием так называемой “сглаженной” поверхности SiO<sub>2</sub>. На представленной микрофотографии (рис. 2,б) можно обнаружить заметное укрупнение наночастиц SiO<sub>2</sub> (в среднем до 50—90 нм), существенное уменьшение доли пор в образце и уменьшение их поперечных размеров (до 30—50 нм). Кроме того, отчетливо видно результат равномерного протекания процесса конденсации по всей поверхности образца.

Обработка образца модифицированного силикагеля МДИ (рис. 2,в) приводит к дальнейшему “сглаживанию” его поверхности за счет прививки макроцепей полимера к поверхностному слою модифицированного SiO<sub>2</sub> посредством взаимодействия изоцианатных групп МДИ и аминогрупп поверхностного слоя SiO<sub>2</sub>. Образование гибридной структуры полученного образца приводит к практически полному исчезновению пористой структуры СГ. Отмечено наличие единичных, наиболее крупных, пор с поперечным размером около 80—100 нм, образующихся при заполнении полимером крупных пустот образца модифицированного СГ. При этом поверхность полученного гибридного ОНК частично повторяет морфологические особенности силикагеля и его модифицированного аналога СГ—АПТС. На микрофотографии видна первичная структура исходного образца, состоящего из субмикронных агрегатов SiO<sub>2</sub>, покрытых слоями аминсодержащего полисилоксана и химически связанного с ним посредством мочевиновых групп слоя полимера.

На рис. 3 показаны термогравиметрические

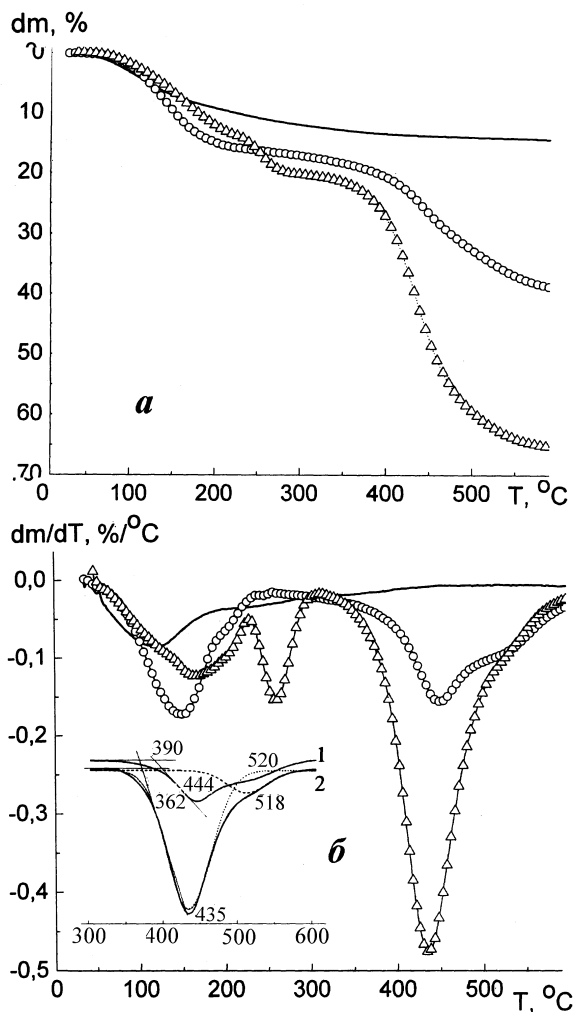


Рис. 3. Кривые термогравиметрии (а) и дифференциальной термогравиметрии (б) СГ и гибридных ОНК СГ—АПТС и СГ—АПТС—МДИ. На вставке — фрагмент ДТГ-кривых: 1 — СГ—АПТС; 2 — СГ—АПТС—МДИ; пики разделены с помощью распределения Гаусса.

Т а б л и ц а 2

ТГА-характеристики СГ и гибридных ОНК на его основе

Образец	$T_{di(max)}/\Delta m_i^*$ при $i$ , равном:					$m_k^{**}$
	1	2	3	4	5	
СГ	113 / 4	—	—	—	—	86.0
СГ—АПТС	118 / 4.4	143 / 8.4	—	444 / 25.7	520 / 34.1	60.9
СГ—АПТС—МДИ	113 / 2.7	156 / 7.1	254 / 16.8	435 / 40.8	518 / 62.0	34.5

\* Температура максимальной деструкции ( $T_{di(max)}$ , °C)/потеря массы ( $\Delta m$ , % мас.) при температуре  $T_{di(max)}$ ;  
 \*\*  $m_k$  — коксовый остаток, % мас..

кие кривые СГ и гибридных ОНК СГ—АПТС и СГ—АПТС—МДИ, а в табл. 2 представлены данные о характере термодеструкции указанных образцов (температуры деструкции и потеря массы образцов на каждой стадии деструкции, а также величина коксового остатка). Анализ ТГ-кривых СГ показал, что потеря массы при низких температурах (<200 °С) составила 9 % мас., что можно отнести к потере образцом СГ растворителей и влаги, адсорбированной на поверхности SiO<sub>2</sub>-частиц.

Потеря еще 5 % мас. образцом СГ в интервале температур от 200 до 600 °С связана с дегидратацией образца, приводящей к конденсации Si—ОН-групп в структуре СГ [22]. Модификация поверхности СГ функциональным реагентом АПТС приводит к появлению новых стадий деструкции с температурами максимума деструкции ( $T_{di(max)}$ ) при 444 и 520 °С, которые можно отнести к разложению органической составляющей слоя модификатора (N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп) и разрушению Si—О—С-связей соответственно. Модификация поверхности посредством МДИ приводит к появлению на ТГ-кривой новой стадии деструкции с максимумом при 254 °С, которую можно отнести к диссоциации диизоцианата по уретановым и мочевиным группам. Продукт деструкции изоцианатного фрагмента удаляется из образца и конденсируется в виде стойкого аэрозоля, а полиольные фрагменты при этом подвергаются дальнейшему глубокому разложению [23, 24].

При более детальном рассмотрении высокотемпературный пик СГ—АПТС—МДИ на кривой ДТГ (рис. 3,б) является результатом суперпозиции нескольких пиков и имеет несимметричную форму с несколькими максимумами при 435 и 518 °С, отвечающими разложению силоксанового фрагмента. Сравнение температур начала деструкции индивидуального МДИ (основной стадии разложения) и МДИ в составе СГ—АПТС—МДИ показало, что они практически не отличаются ( $T_{нач} \approx 225$  °С). Данный факт может быть объяснен тем, что синтезированные гибридные ОНК являются многослойными системами с химически связанными органической и неорганической составляющими, и вследствие наличия достаточно малой межфазной области (граница между слоями химически связанных модификаторов) заметно-

го влияния неорганического компонента на термодеструкцию органического (полимерного) слоя не наблюдается.

**ВЫВОДЫ.** Предложенный в данной работе синтетический подход позволил получить гибридные системы на основе диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом, и гетероцепного полимера, связанных между собой посредством мочевиновых групп. Использование ИК-спектрального анализа подтверждает гибридную структуру этих композитов. Формирование гибридной структуры полученных систем приводит к постепенному “сглаживанию” морфологии поверхности силикагеля за счет образования слоя полисилоксана с аминоалкильными группами при конденсации на поверхности SiO<sub>2</sub> кремнийорганического “спейсера” и, далее, прививки на функционализированную поверхность органического компонента.

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования научными приборами (ЦКПП) НАН Украины “Термофизические исследования и анализ” в Институте химии высокомолекулярных соединений НАН Украины за проведение исследований методом ТГА.

**РЕЗЮМЕ.** На основі модифікованого SiO<sub>2</sub> синтезовано гібридні органо-неорганічні нанокompозити, в яких органічна і неорганічна складові хімічно зв'язані між собою за допомогою біфункціонального кремнійорганічного “спейсера”. Наявність хімічної взаємодії між компонентами системи доведено методом ІЧ-спектроскопії. При формуванні гібридної структури відбувається утворення ковалентно зв'язаних між собою шарів полісилоксану з аміноалкільними групами, як результат конденсації кремнійорганічного “спейсера” на поверхні SiO<sub>2</sub>, і шару органічного гетероцепного полімеру, що приводить до зміни морфологічних особливостей поверхні силікагелю.

**SUMMARY.** Hybrid organic-inorganic nanocomposites in which organic and inorganic components were chemically bonded each to other by bifunctional organosilane have been synthesized using pre-functionalized SiO<sub>2</sub>. Chemical interaction between reactive components was demonstrated by FTIR spectral analysis. A formation of chemically bonded layer of polysiloxane with aminoalkyl functionality due the condensation of organosilane on SiO<sub>2</sub> surface and grafted organic heterochain polymer coating of the hybrids changes the morphological peculiarities of the surface of silica gels.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Помогайло А.Д.* Успехи химии. -2000. -**69**, № 1. -С. 60—89.
2. *Zou H., Wu Sh., Shen J.* // Chem. Rev. -2008. -**108**, № 9. -P. 3893—3957.
3. *Chujo Y.* // KONA. -2007. -**25**. -P. 255—259.
4. *Kickelbick G.* // Prog. Polym. Sci. -2003. -**28**, № 1. -P. 83—114.
5. *Avadhani C.V., Chujo Y.* // Appl. Organomet. Chem. -1997. -**11**, № 2. -P. 153—161.
6. *Vrancken K.C., Possemiers K., Van Der Voort P. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. -1995. -**98**, № 3. -P. 235—241.
7. *Rao P.A., Pajonk G.M., Rao A.V.* // J. Mater. Sci. -2005. -**40**, № 13. -P. 3481—3489.
8. *Standeker S., Veronovski A., Novak Z. et al.* // Desalination. -2011. -**269**, № 1—3. -P. 223—230.
9. *Belva F., Bourbigot S., Duquesne S. et al.* // Polym. Adv. Technol. -2006. -**17**, № 4. -P. 304—311.
10. *Moreira S.D.F.C., Silva C.J.R., Prado L.A.S.A. et al.* // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. -2012. -**50**, № 7. -P. 492—499.
11. *Wang Q.-M., Yan B.* // J. Organomet. Chem. -2006. -**691**, № 17. -P. 3567—3573.
12. *Liu L., Watanabe H., Shirai T. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. -2012. -**126**, № 2. -P. 522—529.
13. *Daimatsu K., Sugimoto H., Nakanishi E. et al.* // Ibid. -2008. -**109**, № 3. -P. 1611—1617.
14. *Impens N.R.E.N., Van der Voort P., Vansant E.F.* // Micropor. and Mesopor. Mater. -1999. -**28**, № 2. -P. 217—232.
15. *Lee C.J., Kim G.S., Hyun S.H.* // J. Mater. Sci. -2002. -**37**, № 11. -P. 2237—2241.
16. *Larsen S.C.* // J. Phys. Chem. C. -2007. -**111**, № 50. -P. 18464—18474.
17. *Dou B., Li J., Wang Y., Wang H. et al.* // J. Hazard. Mater. -2011. -**196**. -P. 194—200.
18. *Liu H., Sha W., Cooper A.T. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2009. -**347**, № 1—3. -P. 38—44.
19. *Chen Y., Chen Q., Song L. et al.* // Micropor. and Mesopor. Mater. -2009. -**122**, № 1—3. -P. 7—12.
20. *Asouhidou D.D., Triantafyllidis K.S., Lazaridis N.K. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2009. -**346**, № 1—3. -P. 83—90.
21. *Babooram K., Francis B., Bissessur R. et al.* // Composites Sci. and Techn. -2008. -**68**, № 3—4. -P. 617—624.
22. *Ma X., Lee N., Oh H. et al.* // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. -2010. -**358**, № 1—3. -P. 172—176.
23. *Herrera M., Matuschek G., Kettrup A.* // Polym. Degr. Stab. -2002. -**78**, № 2. -P. 323—331.
24. *Chambers J., Jiricny J., Reese C.B.* // Fire and Mater. -1981. -**5**, № 4. -P. 133—141.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 22.05.2013