

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ NiO–SiO₂ И CuO–SiO₂ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

© Е. Р. Волкова, Н. Б. Кондрашова, М. В. Перепада, А. И. Слободинюк

Институт технической химии Уро РАН —
филиал Пермского федерального исследовательского центра Уро РАН,
614990, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
E-mail: volkova-elrud@yandex.ru

Поступила в Редакцию 27 марта 2020 г.
После доработки 14 декабря 2020 г.
Принята к публикации 19 января 2021 г.

Исследована возможность использования металлооксидных кремнеземных наполнителей в качестве активных модификаторов полиуретанов, синтезируемых с использованием гидроксилсодержащих олигомеров и полифункционального изоцианата. Методом ротационной вискозиметрии исследована кинетика отверждения полиуретановой композиции в присутствии наполнителя. Выявлена зависимость констант скорости процесса отверждения от удельной поверхности наполнителей. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что введение металлооксидных кремнеземных наполнителей в процессе синтеза полиуретанов способствует образованию новых химических связей, в том числе водородных, что влияет на процесс структурообразования полимеров. Проанализированы причины повышения прочностных показателей полиуретанов, синтезированных в присутствии металлооксидных кремнеземных наполнителей. Установлено, что введение 0.5 мас% наполнителя способствует получению материала с улучшенными реологическими и физико-механическими характеристиками по сравнению с немодифицированным полиуретаном.

Ключевые слова: полиуретановые композиты; металлооксидные кремнеземные наполнители; реокинетика отверждения; структура водородных связей; физико-механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821030051

Полиуретаны — универсальный класс блок-сополимеров, структура и свойства которых регулируются в широких пределах различными способами [1]. Использование в качестве олигомерной основы смеси полиэфиров различной функциональности обеспечивает формирование отдельной группы полиуретанов с широким спектром желаемых свойств [2], которые нашли применение в различных отраслях промышленности в виде жестких конструкционных материалов, эластомеров или клеевых композиций [3].

Свойства таких полиуретанов обусловлены микрофазовым разделением на жесткие и гибкие сегменты, что позволяет полимерам сохранять эластичность при очень высокой прочности и жесткости. Изучение закономерностей формирования образующейся в результате указанного разделения надмолекулярной структуры полимера, исследование реакционной способности исходных олигомеров в процессе уретанообразования и установление факторов, влияющих на эксплуатационные и технологические свойства, дают

возможность достижения нового уровня функциональных свойств материала.

Наиболее простым способом улучшения эксплуатационных свойств полиуретанов с изоцианатной системой отверждения является модификация их наноразмерным кремнеземом [4–7]. В среднем на каждые 100 Å² поверхности кремнезема приходится 3Si—ОН-группы [8]. Формирование прочных химических связей между поверхностью SiO₂ и полимерной матрицей возможно за счет взаимодействия реакционноспособных ОН-групп из числа силанольных с NCO-группами полиизоцианата или концевыми NCO-группами образующегося полиуретанового преполимера. Механизм включения кремнезема в структуру полиуретана представлен на схеме.

При формировании структуры отвержденного полиуретана частицы SiO₂ могут как находиться на концах растущих полимерных цепей, так и выступать в качестве уретан-кремнеземных узлов пространственной сетки, соединенных полимерными цепями (см. схему). Также часть ОН-групп может оставаться свободными. Так или иначе, полиуретановые цепи оказываются химически связанными с частицами кремнезема, которые в свою очередь становятся частью жесткого сегмента.

Обнаружено, что добавление нанокремнезема в полиуретан изменяет степень микрофазового разделения между жесткими и мягкими сегментами [9], и после отверждения полиуретан, модифицированный SiO₂, имеет более высокую степень сшивки [10].

Известно, что при использовании наполнителей, в том числе наноразмерных, в качестве модификаторов полимеров происходит агрегация их частиц. Для устранения этого нежелательного эффекта, а также для повышения межфазного взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем предложено использовать мезопористый кремнезем, который отличается высокой удельной поверхностью, однородными размерами нанопор и высокой концентрацией поверхностных гидроксильных групп [11–13]. Благодаря упорядоченной структуре открытых пор мезопористые кремнеземные материалы могут быть использованы в качестве нанореакторов для синтеза в них наночастиц оксидов металлов, повторяющих размер мезопор. При этом частицы SiO₂ выполняют функцию инертного каркаса, предотвращающего агрегацию металлооксидных частиц.

Цель работы — повышение прочности и улучшение реологических свойств полиуретана низкотемпературного отверждения путем модификации полимерной матрицы металлооксидными кремнеземными наполнителями CuO–SiO₂ и NiO–SiO₂.

Экспериментальная часть

Наполнители — мезопористые кремнеземные системы NiO–SiO₂ и CuO–SiO₂ со структурой пор MCM-48 — синтезировали двумя способами: со-конденсацией оксидов в процессе темплатного гидротермального синтеза и постсинтетической мо-

Схема взаимодействия поверхностных силанольных групп SiOH с NCO-группами реакционной смеси

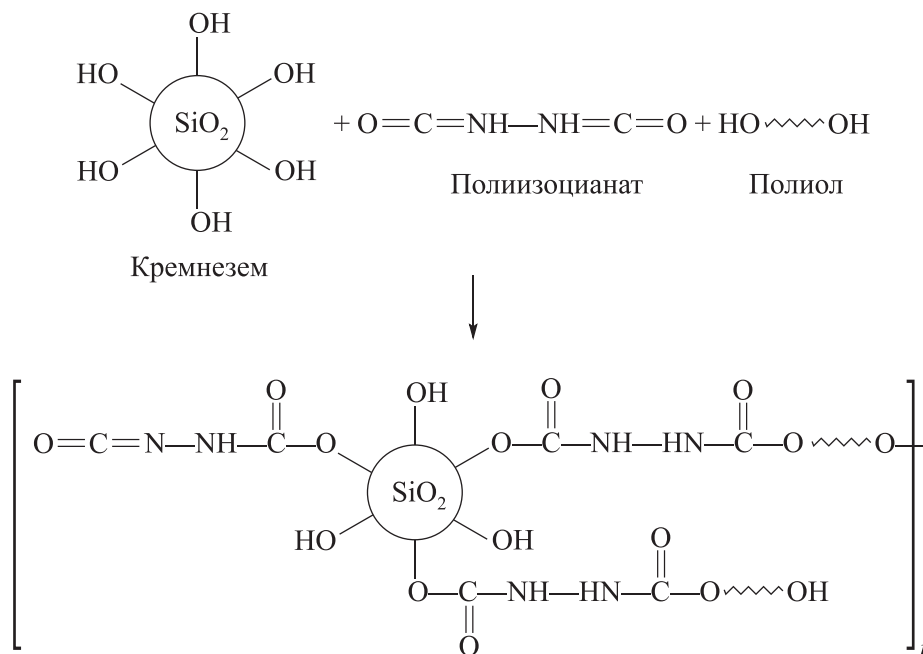


Таблица 1
Удельная поверхность наполнителей MeO—SiO₂, полученных различными способами

Метод синтеза наполнителя	Образец наполнителя	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹
Темплатный гидротермальный синтез	CuO—SiO ₂ (I)	571
	NiO—SiO ₂ (I)	661
Постсинтетическая модификация MCM-48	CuO—SiO ₂ (II)	1049
	NiO—SiO ₂ (II)	1105

дификацией кремнеземной матрицы по методикам, приведенным в [14]. Текстуальные свойства наполнителей исследовали методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 350 °С в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов ($S_{ВЕТ}$) и общий объем пор (V_{tot}) определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), распределение пор по размерам определяли по изотермам десорбции, используя метод Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН), в интервале размеров пор 1.7–300 нм (табл. 1).

В качестве олигомерной основы полиуретановой матрицы использовали смесь полиолов: олигооксиэтилендиола (торговое название ПЭГ-400, ТУ 2226-074-05766801-2006, ПАО «Нижекамскнефтехим»), олигооксипропилентриола (торговая марка Puranol 373, Jiahua Chemical Co., Ltd), оксипропилированного этилендиамина с четырьмя гидроксильными группами N,N,N',N'-тетраakis-(2-гидроксипропил)-этилендиамина (торговая марка Puranol 294, Jiahua Chemical Co., Ltd), взятых в мольном соотношении 6:2:2.

В качестве отвердителя использовали полиизоцианат (Yantai Wanhua Polyurethanes Co., Ltd) с содержанием NCO-групп 30.8 мас%. Количество реагентов в системе рассчитывали исходя из мольного соотношения реагирующих NCO-групп отвердителя и OH-групп олигомерной смеси. Учитывая, что введение в реакционную смесь SiO₂ приведет к увеличению концентрации функциональных OH-групп и, как следствие, к увеличению числа химических взаимодействий с NCO-группами реакционной смеси, количество отвердителя в пересчете на NCO-группы при синтезе полиуретана в присутствии кремнезема брали с определенным запасом — NCO:OH = 1.1:1. Температура синтеза композиции и отверждения полиуретановых образцов составляла 25 ± 1 °С.

Для обеспечения равномерного распределения наполнителя во всем объеме полимерной матрицы использовали только малые его концентрации. Для этого MeO—SiO₂ диспергировали в олигомерной смеси под действием ультразвука на гомогенизаторе

BandelinHD-3200 (BANDELIN electronic GmbH & Co. KG) с погружным титановым зондом при частоте колебаний 20 кГц в течение 1 мин. К полученной суспензии сразу приливали отвердитель, смесь вакуумировали при интенсивном перемешивании в течение 2 мин. Концентрация наполнителя в полиуретановой композиции составляла 0.5 мас%.

Изменение вязкости η полимерной композиции в процессе отверждения определяли на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Rheotest Manufactory GmbH) с рабочим узлом конус–плита при температуре 25 ± 0.5 °С и скорости сдвига 180 с⁻¹. Константу скорости гелеобразования K_{η} определяли по углу наклона зависимости $\ln(\eta(t))$.

Физико-механические характеристики полимеров (прочность при разрыве σ_p , относительную критическую деформацию ϵ и модуль Юнга E — напряжение при растяжении 1–5%) определяли на универсальной машине Instron 3365 (Instron Corporation) при температуре 25 ± 0.5 °С и скорости растяжения 0.056 с⁻¹.

Наличие поверхностных OH-групп в образцах наполнителей MeO—SiO₂ оценивали методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{O—H})$ в области 3600–1500 см⁻¹. Спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре IFS-66 (Bruker). Условия регистрации: суспензия в вазелиновом масле, стекла KBr, разрешение 2 см⁻¹, 100 сканов. Спектры нормировались по полосе поглощения SiO₂ 1231 см⁻¹.

Систему водородных связей в полиуретанах исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) в области валентных колебаний C=O (Амид I) по полосе 1690–1750 см⁻¹. Спектры записывали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света Senterra (Bruker). Полученные спектры приводили к нулевой базовой линии и разделяли сложные контуры полос пропускания на индивидуальные компоненты с помощью стандартной процедуры программного обеспечения OPUS-6.5. Для каждой отдельной полосы определяли волновое число (ν), полуширину, пиковую и интегральную интенсивности.

Обсуждение результатов

Важными факторами, влияющими на структуру наполненных полиуретанов, являются развитость и химический состав поверхности наполнителя. ИК-спектры четырех материалов MeO-SiO₂ (рис. 1) демонстрируют широкий пик с центром около 3440 см⁻¹ и пик 1627 см⁻¹, которые принято относить к валентным колебаниям (O—H) поверхностных силанольных групп [7, 15]. Максимальная интенсивность сигналов при 3440 и 1627 см⁻¹ наблюдается для материалов NiO-SiO₂ (II) (рис. 1, кривая 1) и CuO-SiO₂ (II) (рис. 1, кривая 2). С одной стороны, это связано с их высокой удельной поверхностью: 1105 м²·г⁻¹ у NiO-SiO₂ (II) и 1049 м²·г⁻¹ у CuO-SiO₂ (II) (табл. 1), с другой — развитость поверхности, по-видимому, зависит от способа модификации кремнеземной матрицы оксидами металлов.

Если рассматривать интенсивность валентных колебаний $\nu(\text{O—H})$ как функцию, прямо пропорциональную количеству OH-групп на поверхности MeO-SiO₂, то по способности образования химических связей с NCO-группами полимерной матрицы, т. е. по числу возможных контактов полиуретан-наполнитель, исследуемые наполнители можно расположить в ряд NiO-SiO₂ (II) > CuO-SiO₂ (II) > NiO-SiO₂ (I) > CuO-SiO₂ (I).

Закономерно, что присутствие наполнителя с поверхностными гидроксильными группами при синтезе полимера по классической схеме уретанообразования скажется на реологических свойствах полиуретановой композиции. Теоретически при введении в реакцию смесь кремнезема резко возрастает концентрация реакционных OH-групп в системе, что приведет к возникновению дополнительных водородных связей, в результате чего возрастет

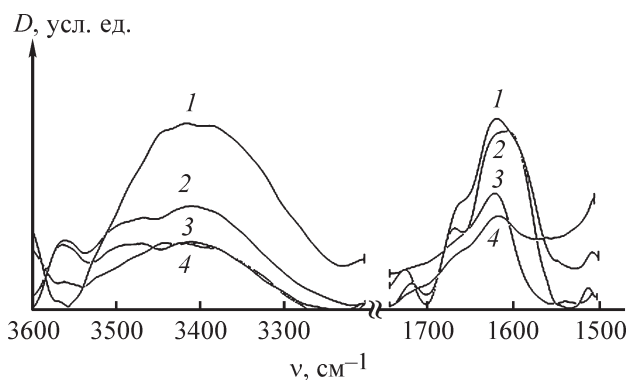


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров поглощения материалов: NiO-SiO₂ (II) (1), CuO-SiO₂ (II) (2), NiO-SiO₂ (I) (3) и CuO-SiO₂ (I) (4) — в области валентных колебаний OH-групп.

динамическая вязкость отверждаемой композиции. Действительно, введение MeO-SiO₂ в исходную реакцию смесь оказывает влияние на изменение вязкости композиции в процессе ее отверждения и в итоге на кинетику процесса формирования полиуретана (рис. 2).

Максимальная скорость отверждения наблюдается при использовании систем CuO-SiO₂ (II) и NiO-SiO₂ (II) (рис. 2, кривые 4 и 5 соответственно), что свидетельствует об ускорении процесса структурообразования в реакционной системе. Для определения характера влияния каждого из наполнителей на реокинетику при формировании полиуретановых композитов были рассчитаны константы скорости гелеобразования K_{η} по начальному участку зависимостям $\ln \eta(t)$ и установлен ряд активности MeO-SiO₂ относительно их способности к гелеобразованию в процессе отверждения композиции: NiO-SiO₂ (II) > CuO-SiO₂ (II) > NiO-SiO₂ (I) > CuO-SiO₂ (I).

Следует отметить, что величина K_{η} , соответствующая скорости начала структурообразования композиции, синтезированной в присутствии NiO-SiO₂ (II), превышает значение K_{η} исходной реакционной смеси в ~1.6 раза.

Принимая во внимание данные табл. 1, можно заключить, что скорость отверждения кремнезем-уретановой композиции зависит от $S_{уд}$ наполнителя: чем больше $S_{уд}$ наполнителя, тем больше на его поверхно-

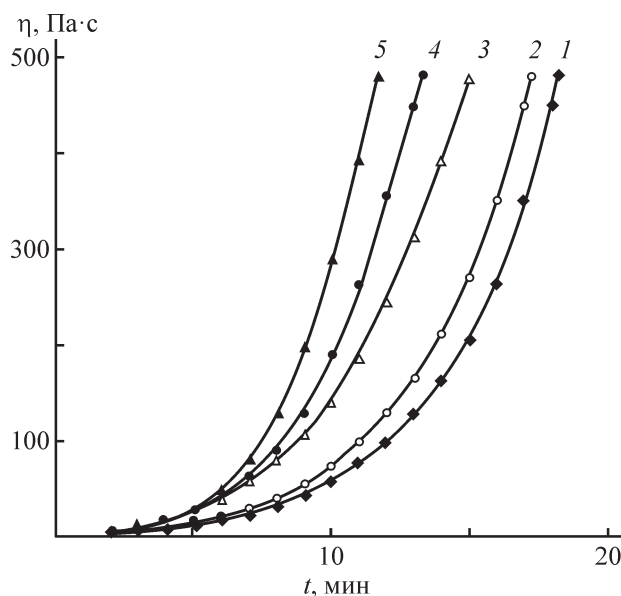


Рис. 2. Кинетические кривые нарастания динамической вязкости в процессе отверждения полиуретановых композиций без наполнителя (1), в присутствии CuO-SiO₂ (I) (2), NiO-SiO₂ (I) (3), CuO-SiO₂ (II) (4) и NiO-SiO₂ (II) (5) при температуре 25 ± 0.5°C.

Таблица 2

Физико-механические характеристики и показатель водородных связей полиуретановых композитов, модифицированных MeO–SiO₂

Наполнитель	Прочность σ_p , МПа	Модуль Юнга E , МПа	Деформация ε , %	Показатель водородных связей R
—	48.3	430	17	0.27
NiO–SiO ₂ (I)	76.2	780	13	0.49
NiO–SiO ₂ (II)	79.4	800	10	0.53
CuO–SiO ₂ (I)	57.3	760	12	0.33
CuO–SiO ₂ (II)	64.5	760	12	0.48

сти находится реакционных OH-групп, способных взаимодействовать как с NCO-группами отвердителя, так и с концевыми NCO-группами растущих полимерных цепей. В результате такого взаимодействия увеличивается доля жесткоцепных уретановых фрагментов в структуре полимера за счет формирования химических связей на границе наполнитель–полиуретан. В отличие от модельного состава (рис. 2, кривая 1), когда фрагменты полимерных цепей из межмолекулярных зацеплений, попадая в сдвиговое поле, замедляют тем самым процесс отверждения композиции [16], MeO–SiO₂ формирует кремнезему-уретановые узлы пространственной сетки, которые тормозят или препятствуют такому выскальзыванию.

Возникновение кремнезему-уретановых фрагментов в структуре полиуретана приводит к повышению прочностных показателей (прочности при разрыве и модуля Юнга) (табл. 2).

Улучшение прочностных показателей можно объяснить ростом плотности сшивки за счет химического встраивания частиц кремнезема в структуру полиуретана. Возникновение кремнезему-уретановых фрагментов, выполняющих роль дополнительных поперечных связей, приводит к уменьшению подвижности и гибкости полимерных цепей при растяжении, результатом чего является повышение σ_p и E и уменьшение ε при разрыве. Несмотря на то что каталитическая активность рассматриваемых наполнителей коррелирует с развитостью их поверхности, корреляции физико-механических характеристик с текстурными свойствами MeO–SiO₂ не наблюдается. Однако обращает на себя внимание повышение в ~1.6 и ~2 раза прочности и модуля Юнга соответственно полиуретана, модифицированного NiO–SiO₂ (II), по сравнению с аналогичными показателями модельного состава. В любом случае наполнитель, встраиваясь в растущие полимерные цепи, влияет на структуру трехмерной полимерной сетки. Скорее всего частицы MeO–SiO₂, являясь новыми узлами химической сшивки, способствуют увеличению и прочности узлов физической

сетки, в результате чего происходит усиление межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, повышение прочностных показателей кремнеземсодержащих полиуретанов происходит за счет формирования более густой сетки межмолекулярных водородных связей.

Изменение структуры полиуретана, синтезированного в присутствии MeO–SiO₂, исследовали по состоянию водородных связей в области валентных колебаний C=O в уретановой группе (Амид I) по полосе 1690–1750 см⁻¹ (рис. 3).

Для сравнения спектров определяли относительную интенсивность $I_{\text{отн.}i} = A_i/\Sigma A_i$ (A_i и ΣA_i — интегральная интенсивность i -той полосы и суммарная интенсивность соответственно).

Для анализа фазовой организации полученных композитов были изучены фрагменты КР-спектров

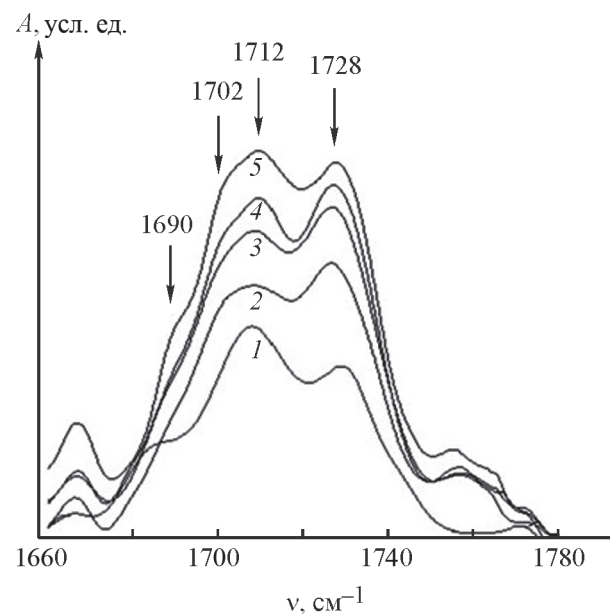


Рис. 3. Фрагменты КР-спектров пропускания полиуретановых композитов: исходного (1) и наполненных CuO–SiO₂ (II) (2), CuO–SiO₂ (I) (3), NiO–SiO₂ (II) (4) и NiO–SiO₂ (I) (5) — в области валентных колебаний C=O (Амид I).

отвержденных композитов в области колебания карбониллов [17, 18]. Известно, что полоса поглощения при 1702 см⁻¹ относится к колебаниям карбониллов уретановых групп, включенных в наиболее прочные структурные образования [17], так называемые водородно-связанные карбонильные группы [18]. Полоса поглощения при 1712 см⁻¹ соответствует поглощению карбониллов уретановых групп, входящих в менее упорядоченные структуры (слабоводородные связи). Полоса при 1690 см⁻¹ характерна для асимметричных колебаний свободных от водородных связей карбонильных групп.

Анализ КР-спектров показывает, что наиболее выраженные изменения $I_{отн}$ наблюдаются для компонент 1702 и 1712 см⁻¹ (рис. 4). В присутствии MeO–SiO₂ происходит рост $I_{отн}$ полосы 1702 см⁻¹, $I_{отн}$ полосы 1712 см⁻¹ уменьшается. Закономерно, что с ростом $I_{отн}$ компоненты 1702 см⁻¹, свидетельствующим о появлении хорошо упорядоченной структуры жестких сегментов, сшитых водородными связями, $I_{отн}$ полосы 1690 см⁻¹ уменьшается. Изменения $I_{отн}$ полос валентных колебаний ассоциированных C=O-групп 1702 и 1712 см⁻¹ свидетельствуют о том, что присутствие MeO–SiO₂ изменяет структуру сегментированных полиуретанов за счет перераспределения сетки межмолекулярных водородных связей. В свою очередь дополнительные водородные связи, возникающие между молекулами уретановой основы и приводящие к супрамолекулярному шиванию, ответственны за значительное улучшение прочностных свойств полиуретанов [19].

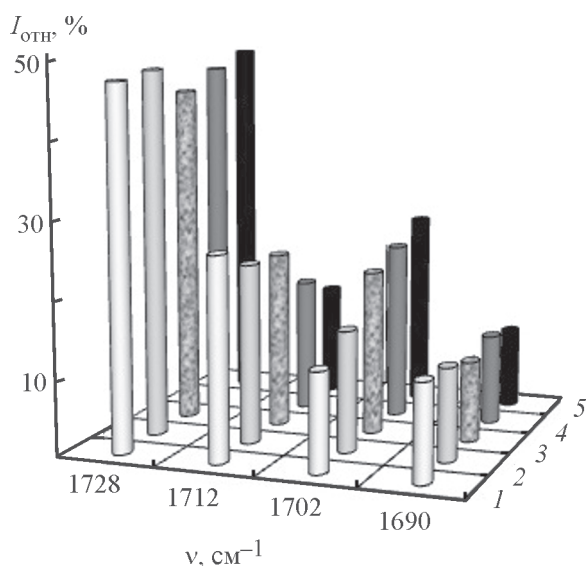


Рис. 4. Гистограмма изменения микроструктуры полиуретановых композитов без наполнителя (1) и наполненных CuO–SiO₂ (I) (2), CuO–SiO₂ (II) (3), NiO–SiO₂ (I) (4) и NiO–SiO₂ (II) (5).

О степени участия карбониллов в водородных связях судили по показателю $R = I_{1702}/I_{1712}$, характеризующему соотношению связанных и свободно-связанных водородной связью карбониллов уретановых групп (табл. 2), которые являются основным видом водородных связей в полиуретанах на основе простых полиэфиов. Существенное увеличение значения показателя R (в ~2 раза), характерного для материала с максимальной прочностью и модулем Юнга [полиуретан, модифицированный NiO–SiO₂ (II)], по сравнению с R исходного немодифицированного полимера свидетельствует о формировании прочной сетки физических связей, значительный вклад в которые вносят межцепные водородные связи.

По данным КР-спектроскопии, металлооксидные кремнеземные материалы активно влияют на процессы структурообразования полиуретановой матрицы за счет увеличения числа межцепных водородных связей, что приводит к увеличению плотности пространственной сетки. Полиуретановые композиты, модифицированные такими наполнителями, характеризуются улучшенными прочностными характеристиками и отличаются более прочной сеткой водородных связей, узлами которой являются не только жесткие уретановые сегменты, но и уретан-кремнеземные фрагменты, «вплетенные» в структуру полимера.

Таким образом, способ получения металлооксидных кремнеземных наполнителей влияет на реологические свойства композиции в сторону увеличения скорости отверждения реакционной смеси при использовании систем MeO–SiO₂, полученных методом постсинтетической модификации кремнеземной матрицы (рис. 2), однако не влияет на физико-механические свойства готового материала (табл. 2). Максимальное увеличение прочностных характеристик наблюдается при введении в полиуретан NiO–SiO₂ независимо от способа его получения.

Выводы

Показана перспективность использования металлооксидных кремнеземных материалов при формировании полиуретановых композитов с изоцианатной системой отверждения, обусловленная способностью наполнителя встраиваться в основную цепь полимера за счет химического взаимодействия поверхностных гидроксильных групп наполнителя с изоцианатными группами реакционной смеси. За счет образования химических связей между частицами наполнителя и макромолекулярными цепями частицы наполнителя становятся частью жестких уретановых сегментов в структуре образующегося

полиуретана. Структурные превращения в процессе отверждения полимерной композиции в присутствии исследованных наполнителей приводят к ускорению процесса гелеобразования и зависят от развитости их поверхности. Структура кремнеземсодержащего полиуретана изменяется за счет образования дополнительных водородных и химических связей между частицами наполнителя и полиуретановой матрицей, что приводит к увеличению плотности сшивки и способствует росту прочностных показателей готового материала. Прочность при растяжении и модуль Юнга полиуретана после модификации его наполнителем NiO–SiO₂ (II) возрастают в ~1.6 и ~2 раза соответственно. Способность металлооксидных кремнеземных материалов повышать скорость отверждения реакционной смеси в ~1.6 раза позволяет рассматривать их в качестве альтернативы традиционным металлоорганическим катализаторам уретанообразования. Показано, что в полимерных композициях с изоцианатной системой отверждения металлооксидный кремнеземный наполнитель играет роль не только усиливающего агента, но и катализатора уретанообразования, что может быть использовано при разработке наполненных композиций полиуретанового типа.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН. Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. В. И. Карманову за регистрацию ИК- и КР-спектров.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств государственного бюджета в рамках госзадания Института технической химии УрО РАН (№ г. р. АААА-А18-118022290056-8).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Волкова Елена Рудольфовна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3436-0875>

Кондрашова Наталья Борисовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8535-8033>

Перепада Мария Владимировна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3355-6913>
Слободянюк Алексей Игоревич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0411-2125>

Список литературы

- [1] Polyurethane elastomers / Ed. by С. Hepburn. Springer Science & Business Media, 2012. P. 2–27.
- [2] Волкова Е. П., Терешатов В. В., Карманов В. И. Зависимость структуры и свойств полиуретанов низкотемпературного отверждения от концентрации трис-ацетилацетоната железа(III), используемого в качестве катализатора уретанообразования // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 8. С. 1350–1354 [Volkova E. R., Tereshatov V. V., Karmanov V. I. Influence of the concentration of Iron(III) tris(acetylacetonate) used as urethane formation catalyst on the structure and properties of cold-cure polyurethanes // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 8. P. 1414–1417. <https://doi.org/10.1134/S1070427211080209>].
- [3] Akindoyo J. O., Beg M., Ghazali S., Islam M. R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A. R. Polyurethane types, synthesis and applications — a review // Rsc Advances. 2016. V. 6. N 115. P. 114453–114482. <http://dx.doi.org/10.1039/C6RA14525F>
- [4] Chen L., Wang X., Jia Z., Luo Y., Jia D. Use of precipitated silica with silanol groups as an inorganic chain extender in polyurethane // Mater. Des. 2015. V. 87. P. 324–330. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.049>
- [5] Rao Y. Q., Munro J., Ge S., Garcia-Meitin E. PU elastomers comprising spherical nanosilicas: Balancing rheology and properties // Polymer. 2014. V. 55. N 23. P. 6076–6084. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.065>
- [6] Maganty S., Roma M. P. C., Meschter S. J., Starkey D., Gomez M., Edwards D. G., Ekin A., Elskan K., Cho J. Enhanced mechanical properties of polyurethane composite coatings through nanosilica addition // Prog. Org. Coat. 2016. V. 90. P. 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.016>
- [7] Maji P. K., Bhowmick A. K. Structure–property correlation of polyurethane nanocomposites: Influence of loading and nature of nanosilica and microstructure of hyperbranched polyol // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. N 6. P. 4492–4504. <https://doi.org/10.1002/app.38063>
- [8] Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски / Пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. С. 172–178 [Handbook of fillers and reinforcements for plastics / Ed. by H. S. Katz, J. V. Milewski. New York: Van Nostrand Reinhold, 1978].

- [9] Bahattab M. A., Donate-Robles J., García-Pacios V., Martín-Martínez J. M. Characterization of polyurethane adhesives containing nanosilicas of different particle size // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2011. V. 31. N 2. P. 97–103. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.11.001>
- [10] Mills D. J., Jamali S., Paprocka K. Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of polyurethane coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 209. P. 137–142. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.056>
- [11] Ver Meer M. A., Narasimhan B., Shanks B. H., Mallapragada S. K. Effect of mesoporosity on thermal and mechanical properties of polystyrene/silica composites // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2010. V. 2. N 1. P. 41–47. <https://doi.org/10.1021/am900540x>
- [12] Li L., Sun Y., Cao B., Song H., Xiao Q., Yi W. Preparation and performance of polyurethane/mesoporous silica composites for coated urea // *Mater. Des.* 2016. V. 99. P. 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.043>
- [13] Ghalei B., Isfahani A. P., Sadeghi M., Vakili E., Jalili A. Polyurethane-mesoporous silica gas separation membranes // *Polym. Adv. Technol.* 2018. V. 29. N 2. P. 874–883. <https://doi.org/10.1002/pat.4198>
- [14] Кондрашова Н. Б., Старостин А. С., Вальцифер В. А., Митрофанов В. Я., Упоров С. А., Бормашенко Э. Получение и свойства магнитных супергидрофобных мезопористых композитов Fe₂O₃–SiO₂ // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 12. С. 1546–1554 [Kondrashova N. B., Starostin A. S., Val'tsifer V. A., Mitrofanov V. Ya., Uporov S. A., Bormashenko E. Synthesis and properties of magnetic superhydrophobicmesoporous Fe₂O₃–SiO₂ composites // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 12. P. 1958–1966. <https://doi.org/10.1134/S1070427216120065>].
- [15] Chuayjuljit S., Luecha W. XSBR/NR Rubber blends filled with polystyrene-encapsulated nanosilica prepared by in situ differential microemulsion polymerization // *J. Elastomer. Plast.* 2011. V. 43. N 5. P. 407–427. <https://doi.org/10.1177/0095244311405001>
- [16] Малкин А. Я. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы // *Высокомолекуляр. соединения.* 2009. Т. 51А. № 1. С. 106–136 [Malkin A. Ya. The state of the art in the rheology of polymers: Achievements and challenges // *Polym. Sci. Ser. A.* 2009. V. 51. N 1. P. 80–102. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09010076>].
- [17] Zharkov V. V., Strikovskiy A. G., Verteletskaya T. E. Amide I absorption band: Description of the urethane group association scheme in polyether urethane elastomers // *Polymer.* 1993. V. 34. N 5. P. 938–941. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90211-R](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90211-R)
- [18] Bistričić L., Baranović G., Leskovic M., Govorčin Bajsić E. Hydrogen bonding in polyurethane-silica nanocomposites // *Macromol. Symp.* 2011. V. 305. N 1. P. 126–131. <https://doi.org/10.1002/masy.201000141>
- [19] Malkappa K., Jana T. Simultaneous improvement of tensile strength and elongation: An unprecedented observation in the case of hydroxyl terminated polybutadiene polyurethanes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 36. P. 12887–12896. <https://doi.org/10.1021/ie401923e>