

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНООКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ

Т.В. Бурдикова, Л.А. Зенитова, С.С. Ившин

Татьяна Владимировна Бурдикова *, Сергей Сергеевич Ившин

Кафедра технологии изделий из пиротехнических и композиционных материалов, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация, 420015

E-mail: burdickova@yandex.ru *, ivss5555@mail.ru

Любовь Андреевна Зенитова

Кафедра технологии синтетического каучука, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Республика Татарстан, Российская Федерация, 420015

E-mail: zenitova@kstu.ru

В работе представлены результаты исследований по возможности модификации полиуретановой матрицы при помощи введения в ее структуру наноразмерных наполнителей. Проведены исследования влияния природы и содержания наноразмерных добавок оксидов металлов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO) на физико-механические свойства наполненных полиуретановых композиций на основе форполимера СКУ ПФЛ-100, производства АО «Казанский завод синтетического каучука», отвержденного 4,4'-метилен-бис-(ортохлоранилином) (МОСА). Выполнен анализ дисперсного состава исследуемых наполнителей. Показано, что исследуемые порошки склонны к агломерации. По величине площади удельной поверхности частиц исследуемые порошки оксидов металлов располагаются в следующей последовательности в порядке возрастания: Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 - CuO . Проведено обсуждение влияния таких факторов как площадь межфазного контакта, структура и адсорбционные свойства поверхности частиц на взаимодействие на границе оксид-полиуретан. Показано, что решающим фактором, влияющим на уровень физико-механических показателей, является природа наполнителя (гидрофильность, структура поверхности частиц). Проведена оценка природы и концентрации наноразмерных частиц оксидов металлов на физико-механические свойства исследуемого полимера. Исходные и модифицированные композиции исследованы методом термогравиметрического анализа. Проведен анализ механизма термической деструкции полиуретана. В результате проведенных исследований определены основные закономерности, определяющие влияние наноразмерных добавок оксидов металлов на свойства полимерных систем. Показано, что оптимальным является введение 1% исследованных наполнителей. Наибольшие значения физико-механических характеристик зафиксированы для образцов полиуретана, наполненных оксидом меди. Термогравиметрический анализ показал, что введением добавки оксида железа возможно повысить термостойкие свойства полимера до 300 °С.

Ключевые слова: полиуретан, наполненная полимерная композиция, композиционный материал, оксид железа, оксид меди, оксид алюминия, предел прочности, термостойкость

Для цитирования:

Бурдикова Т.В., Зенитова Л.А., Ившин С.С. Исследование влияния наноксидов металлов на эксплуатационные характеристики композиционных материалов на основе полиуретанов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 64–70

For citation:

Burdikova T.V., Zenitova L.A., Ivshin S.S. Study of influence of metal nanooxides on characteristics of composite materials based on polyurethanes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 10. P. 64–70

STUDY OF INFLUENCE OF METAL NANOOXIDES ON CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYURETHANES

T.V. Burdikova, L.A. Zenitova, S.S. Ivshin

Tatyana V. Burdikova *, Sergey S. Ivshin

Department of Technology of Products from Pyrotechnic and Composite Materials, Kazan National Research Technological University, Karl Marx st., 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russia
E-mail: burdickova@yandex.ru *, ivss5555@mail.ru

Lyubov A. Zenitova

Department of Technology of Synthetic Rubber, Kazan National Research Technological University, Karl Marx st., 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russia
E-mail: zenitova@kstu.ru

The paper presents the results of studies on the possibility of modifying the polyurethane matrix by the introduction into their structure of nanoscale fillers. The influence of the nature and content of nanosize additives of metal oxides (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO) on the physicomechanical properties of filled polyurethane compositions based on SKU PFL-100 prepolymer manufactured by Kazan Synthetic Rubber Plant JSC cured with 4,4'-methylene bis-(orthochloraniline) (MOCA) was studied. Dispersion analysis of the studied fillers is made. It was shown that the studied powders are prone to agglomeration. According to the specific surface area of the particles, the studied metal oxide powders are arranged as follows: Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 - CuO . A discussion was made of the contribution of such factors as the area of interfacial contact, the structure and adsorption properties of the particle surface to the interaction at the oxide-polyurethane interface. It is shown that the decisive factor affecting the level of physical and mechanical properties is the nature of the filler (hydrophilicity, particle surface structure). The nature and concentration of nanosized particles of metal oxides were evaluated for the physicomechanical properties of the polymer under study. The initial and modified compositions were studied by thermogravimetric analysis. As a result of the studies, the basic laws that determine the effect of nanoscale additives of metal oxides on the properties of polymer systems are determined. It was shown that the introduction of 1% of the studied excipients is optimal. The highest values of physical and mechanical characteristics were recorded for polyurethane samples filled with copper oxide. Thermogravimetric analysis showed that by adding iron oxide additives it is possible to increase the heat-resistant properties of the polymer at operating temperatures up to 300 °C.

Key words: filled polymer composition, composite material, iron oxide, copper oxide, aluminium oxide, polyurethane, tensile strength, heat resistance

ВВЕДЕНИЕ

Полиуретаны (ПУ) – современные конструкционные материалы, характеризующиеся высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Это позволяет применять ПУ во многих отраслях промышленности с высокими требованиями к эксплуатационным свойствам материала.

В различных отраслях промышленности широкое применение находят литьевые полиуретаны (ЛПУ). Из них изготавливают детали транспорта, валы, шестерни и т.д. Особый интерес представляет применение ЛПУ в производстве вибростойких деталей и уплотнительных элементов, к которым предъявляются требования по стойкости к тепловым и механическим воздействиям [1, 2]. Наиболее распространенными отечественными марками ПУ являются СКУ-7Л и

СКУ-ПФЛ-100, Лур – 90, ЛУР-СТ (ЛУР-СП), отличающиеся друг от друга такими характеристиками, как твердость полиуретана по Шору, показателем сопротивления раздиру, пределом прочности при растяжении и другими характеристиками [3].

Разнообразие химического строения и свойств ПУ эластомеров определяет перспективность их применения в качестве матрицы при получении наполненных композиционных материалов (КМ), в том числе тонкослойных.

Введение в состав ПУ дисперсного наполнителя приводит к образованию пространственных структур, образованных межфазным слоем, свойства которого отличаются от свойств матрицы, а доля зависит от концентрации наполнителя. Общим эффектом такого введения наполнителя можно считать изменение свойств полимера [4-6].

Наибольший интерес с точки зрения модификации свойств полимерной матрицы является введение высокодисперсных наполнителей. Введение до 3-5% нанодисперсного модификатора позволяет значительно повысить физико-механические и диэлектрические свойства полимерного материала [7-9].

Исследования показывают, что модификация уретановых связующих возможна за счет введения ряда оксидов металлов [10-18]. При этом введение оксидов крупных фракций до 10% не оказывает негативного влияния на физико-механические параметры композиции и позволяет решить проблему низкой термостойкости полиуретанов [13].

Целью данной работы является исследование влияния природы и содержания наноразмерных оксидов металлов на свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе ПУ связующих.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения литевых ПУ-композиций применялся форполимер SKU ПФЛ-100, (ОАО «Казанский завод синтетического каучука»), отвердитель 4,4'-метилена-бис-(ортохлоранилин) (МОСА). В качестве дисперсных наполнителей рассмотрены нанодисперсные порошки CuO, Fe₂O₃, Al₂O₃.

Оксиды металлов подвергались предварительной сушке при температуре 60 °С до постоянной массы. Форполимер также подвергался предварительному термостатированию при температуре 60 °С в течение 1 ч, после чего в него добавлялся отвердитель, количество которого определялось следующим соотношением

$$M = \frac{\%NCO \cdot ЭВ \cdot K}{42,02}, \quad (1)$$

где M – количество отвердителя, массовых частей на 100 массовых частей преполимера, %NCO – содержание NCO-групп в преполимере, ЭВ – эквивалентный вес отвердителя (для МОСА – 133,5), K – коэффициент стехиометрии.

После чего в полученную композицию вводился дисперсный наполнитель в растворителе (ацетон). Полученная полимерная масса заливалась в формы и вакуумировалась при температуре 80 °С и давлении 5 кПа в течение 30 мин.

Оценка физико-механических показателей осуществлялась с использованием универсальной испытательной машины «Quasar 100» со скоростью нагружения 10 мм/мин (ГОСТ 270-75) в течение первых суток после отверждения. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнялся на приборе TG 209 F1 фирмы "Netzsch" (Германия). Исследование дисперсионного состава наполнителей осуществлялось с использованием лазерного анализатора размеров частиц HORIBA LA 950.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ дисперсного состава наполнителей показал, что используемые в исследовании порошки оксидов металлов имеют полидисперсный состав, изменяющийся, в случае CuO и Fe₂O₃, в достаточно больших пределах (0,5-500 мкм и 0,7-2000 мкм соответственно) (рис. 1, 2). В составе порошка Al₂O₃ около 90% составляют фракции с размером менее 1 мкм (рис. 3) Это обусловлено агрегированием частиц порошков, характерным для наноразмерных компонентов. С целью снижения данного фактора, увеличения межфазного пространства и равномерного распределения частиц в полимере порошки вводили в виде суспензии в растворителе.

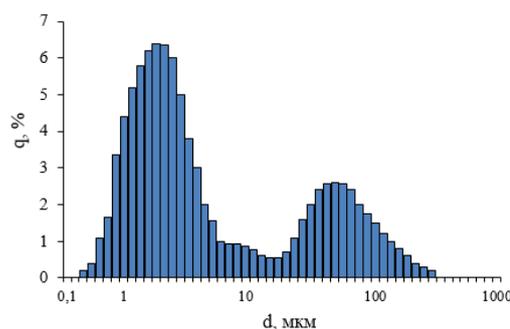


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения частиц порошка оксида меди (II) по размерам
Fig. 1. Differential curve of particle size distribution of copper (II) oxide powder

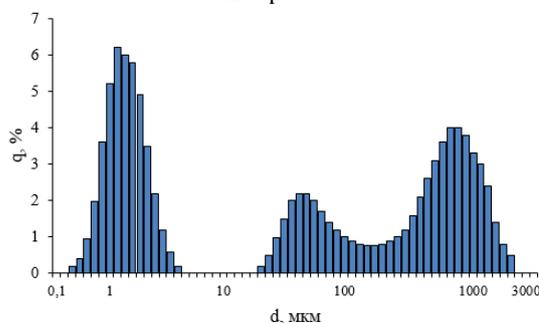


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения частиц порошка оксида железа (III) по размерам
Fig. 2. Differential curve of particle size distribution of iron (III) oxide powder

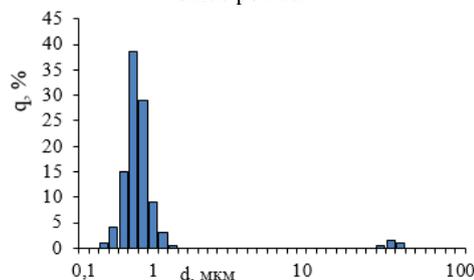


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения частиц порошка оксида алюминия по размерам
Fig. 3. Differential curve of particle size distribution of aluminum oxide powder

Влияние исследуемых наполнителей на физико-механические характеристики наполненных полимерных систем на основе полиуретана носит экстремальный характер (табл. 1). При этом поведение рассматриваемых наполненных систем неоднозначно. Так, введение 0,5% оксидов метал-

лов приводит к снижению физико-механических показателей системы, что может быть следствием образования недостаточно развитой структурной сетки, что приводит к неравномерному распределению напряжений в объеме материала.

Таблица 1

Физико-механические показатели наполненных ПУ
Table 1. Physical and mechanical properties of filled PU

Наполнитель	Содержание, %	σ_{\max} , МПа	E, МПа	ε , %	l_0 , мм	l_1 , мм	l_2 , мм
Без наполнителя	0	3,5	10,0	649,5	24,5	34,5	30,0
SiO ₂	1	3,7	16,9	746,2	25,0	65,0	55,2
	2,5	3,1	8,1	651,0	22,0	61,2	47,4
	5	5,1	12,4	565,7	25,7	35,5	31,0
Fe ₂ O ₃	0,5	2,1	9,5	290,8	24,8	39,0	35,3
	1	4,5	10,9	883,1	22,2	40,3	37,3
	2,5	2,4	8,1	762,7	22,2	55,7	51,1
Al ₂ O ₃	0,5	2,7	8,9	331,7	23,5	43,5	40,0
	1	3,2	11,9	142,3	22,4	28,5	27,5
	2,5	2,7	10,9	898,8	25,0	65,4	59,5
CuO	0,5	2,5	7,9	570,2	24,4	44,0	38,8
	1	5,0	11,3	767,3	24,5	32,0	30,5

Примечание: σ_{\max} – предел прочности при растяжении, E – модуль упругости, ε – относительная деформация, l_0 – исходная длина рабочей зоны образца, l_1 – длина рабочей зоны образца сразу после снятия нагрузки, l_2 – длина рабочей зоны образца через неделю после снятия нагрузки

Note: σ_{\max} is the tensile strength, E is the elastic modulus, ε is the relative deformation, l_0 is the initial length of the working zone of the specimen, l_1 is the length of the working zone of the specimen immediately after removing the load, l_2 is the length of the working zone of the specimen one week after the removal of the load

Максимум значений фиксируется при введении 1% наполнителей и характеризуется увеличением как прочностных, так и деформационных показателей, что свидетельствует об образовании связанных пространственных структур, обладающих повышенными механическими свойствами. Несмотря на положительные тенденции, дальнейший рост концентрации оксидов до 2,5% приводит к снижению физико-механических характеристик рассматриваемых композиций. Это обусловлено смещением баланса в противодействии двух конкурирующих процессов: образование пространственных структур за счет введения высокодисперсного наполнителя и образование дислокаций вследствие слабого адгезионного взаимодействия на границе полимер-оксид.

Влияние дисперсного наполнителя на свойства наполненной полимерной композиции напрямую зависит от адгезионного взаимодействия на границе полимер – частица, при этом чем выше удельная поверхность частиц наполнителя, тем больше площадь фактического контакта. По величине площади удельной поверхности частиц исследуемые порошки оксидов металлов расположились в порядке возрастания следующим образом: Al₂O₃ (25,4 м²/г) – Fe₂O₃ (28 м²/г) – SiO₂

(175 м²/г) – CuO (361,5 м²/г). Согласно результатам эксперимента, наибольшее значение предела прочности зафиксировано для композиции, наполненной CuO. Полученный результат в 1,4 раза выше значений исследуемого параметра ненаполненного полимера. Полученные данные можно объяснить увеличением площади фактического контакта на границе раздела фаз.

Исследования [19] показывают, что рассматриваемые наполнители обладают гидрофильностью, при этом наиболее сильно данное свойство выражено у Al₂O₃. В результате сушки возможно неполное удаление связанной влаги с поверхности оксида, которая может реагировать с NCO-группами форполимера. В таком случае часть форполимера расходуется на побочный процесс, приводящий к выделению диоксида углерода, что сказывается на качестве изделий, которые имеют газовые включения в виде отдельных пузырьков. Основное количество форполимера участвует во взаимодействии с отвердителем, но его количество недостаточно для формирования оптимальной пространственной сетки. Вследствие этого образцы с использованием Al₂O₃ имеют наименьшие прочностные свойства.

Согласно имеющимся представлениям, адгезионное взаимодействие на границе полимер-оксид металла осуществляется в результате проникновения полимера в дефекты (поры, трещины) оксидного монослоя. Поэтому, чем плотнее структура оксидного монослоя, тем слабее его взаимодействие с полимерным связующим. Исследуемые оксиды металлов по увеличению плотности структуры можно расположить в следующем порядке $\text{CuO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [20]. Данный факт является определяющим при распределении значений физико-механических параметров наполненных систем от природы частиц оксида в области оптимума (содержание наполнителей 1%).

Флуктуация показателей деформации также может свидетельствовать о некотором химическом взаимодействии, происходящем на границе раздела фаз. Для исследования данного фактора, а также оценки изменения термостойких характеристик ПУ, структура исходных и модифицированных оксидами металлов композиций была изучена методом термогравиметрического анализа.

При изучении хода кривых ТГА полиуретана типа SKU-ПФЛ вплоть до температуры 242 °C потеря массы практически отсутствует. Далее начинается интенсивная потеря массы вплоть до температуры 420 °C, после чего снижение показателя исследуемой характеристики существенно замедляется. При этом можно выделить четыре этапа данного процесса. Первый – в интервале температур 242-354 °C, второй – 354-393 °C, третий – 393-435 °C, четвертый выше 435 °C (рис. 4).

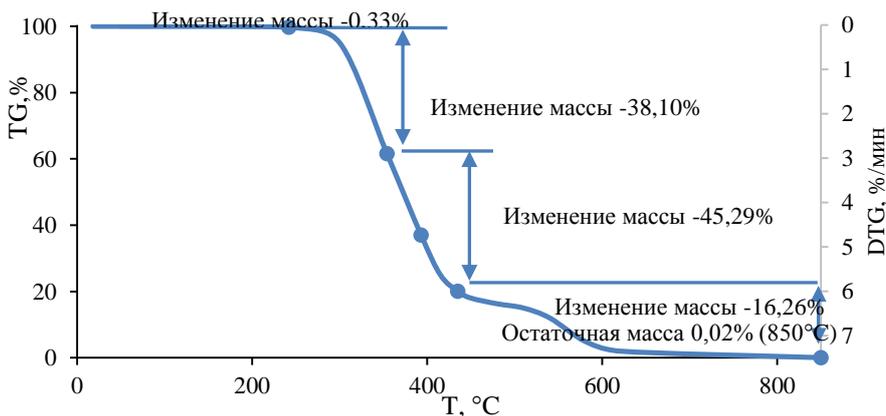


Рис. 4. Кривая ТГА SKU-ПФЛ-100
Fig. 4. TGA curve SKU-PFL-100

Такой характер поведения ПУ при повышенных температурах можно объяснить структурой полимера. В ПУ типа SKU-ПФЛ присутствует широкий спектр группировок, различных по своей

термической стабильности. По стойкости к действию повышенных температур их можно расположить в следующий ряд: простые эфирные < аллофанатные < биуретовые < уретановые < мочевиновые. Однако более стойкие к действию температур мочевиновые группировки и осколки цепи ПУ, представляющие собой жесткий блок из молекул ароматических диизоцианата и амина, разрушаются и подвергаются окислению при более высоких температурах, что отражает второй и третий участки кривой падения ТГА. Четвертый участок потери массы можно связать с выжиганием карбонизированного остатка полимера.

Данные ТГА в зависимости от природы вводимого наполнителя в количестве 1% приведены в табл. 2. Результаты исследований показывают, что введение порошков оксида меди и оксида железа приводит к повышению термостойкости наполненных ПУ на 5 и 10 °C соответственно без потери массы. В случае оксида алюминия температура начала термических превращений идентична исходному ПУ.

Таблица 2

Влияние природы наполнителя на температуру потери массы ПУ

Table 2. Influence of the nature of the filler on the weight loss temperature PU

Природа наполнителя	Температура потери массы, °C				
	0%	5%	10%	15%	20%
Без наполнителя	180	280	301	315	383
Fe_2O_3	190	284	304	316	374
Al_2O_3	180	270	289	303	361
CuO	185	277	300	314	386

При увеличении температуры в интервале убыли массы 5-20% исследуемых образцов введение оксида меди не оказывает существенного влияния, а применение оксида железа повышает термостойкость наполненных полиуретанов. Однако, анализ результатов исследований ПУ при 20% потери массы показал, что наибольшую термостойкость имеет образец, наполненный наноксидом меди.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований определены основные закономерности, определяющие влияние наноразмерных добавок оксидов

металлов на свойства наполненных полиуретановых композиций. Показано, что оптимальным является введение 1% исследованных наполнителей на основе оксидов металлов. Наибольшие значения физико-механических характеристик получены для образцов ПУ, наполненных 1% оксида меди и 5% оксида кремния. Термогравиметрический

анализ показал, что введение добавки оксида железа позволяет повысить термостойкие свойства полимера до 300 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 18-29-18051).

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д., Самуилов А.Я.** Влияние различных фенольных соединений на термомеханические свойства литьевых полиуретанов. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2012. № 7. С. 100-102.
2. **Мазурин В.Л.** Полиуретан как конструкционный материал XXI века. *Науч.-техн. ведомости СПбГПУ*. 2013. № 2 (171). С. 165-170.
3. **Чижова Л.А., Сигитова Г.П.** Применение полиуретанов в композиционных материалах. Матер. X Междуна. студ. науч. конф. «Студенческий научный форум». Точка доступа: <http://scienceforum.ru/2018/article/2018005939>.
4. **Романова В.А., Бегисhev В.П.** Регулирование свойств полимерной матрицы на основе полиуретана при получении наполненных композиционных материалов. *Конструкции из композиц. матер.* 2006. № 4. С. 39-43.
5. **Ковалевская И.В., Сафиуллина Т.Р., Зенитова Л.А., Французова В.А.** Методы ТГА и ДСК в исследовании термостабильности наполненных полиуретанов типа SKU-OM. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2013. № 12. С. 126-129.
6. **Бадамшина Э.Р., Гольдштейн Р.В., Ольхов Ю.А., Устинов К.Б., Эстрин Я.И.** Моделирование изменения механических свойств полиуретановых эластомеров при модифицировании углеродными нанотрубками. *Физич. мезомеханика*. 2012. Т. 15. № 3. С. 5-10. DOI: 10.24411/1683-805X-2012-00035.
7. **Горайнов Г.И., Саракуз О.Н.** Модификация полиуретановых эластомеров кремний-содержащими наночастицами с гидроксильными функциональными группами. *Естеств. и математ. науки в соврем. мире*. 2014. № 18. С. 199-206.
8. **Абдуллин И.А., Ившин С.С., Федоров Ю.И., Кравченко Э.Ф.** Влияние добавки углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики высоконаполненных полимерных систем. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2016. Т. 19. № 18. С. 39-40.
9. **Комаров Ф.Ф., Ксенофонтов М.А., Кривошеев Р.М., Островская Л.Е., Мильчанин О.В.** Исследование полиуретана наполненного углеродными наночастицами. Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния: матер. 4 Междунар. науч.-практ. конф. Минск, 11–12 мая 2017 г. Минск. 2017. С. 252-254. <http://elib.bsu.by/handle/123456789/178725>.
10. **Горайнов Г.И., Саракуз О.Н., Елоховский В.Ю.** Влияние кремнийсодержащих нанонаполнителей на свойства полиуретановых каучуков. *Инновации в науке*. 2015. №3 (40). С. 46-52.
11. **Пихуров Д.В., Зуев В.В.** Исследование влияния неорганических наполнителей на механические свойства пенополиуретанов. *Науч.-техн. вестн. информ. технол., механики и оптики*. 2018. Т. 18. № 1. С. 58-64.
1. **Nesterov S.V., Bakirova I.N., Samuilov Ya.D., Samuilov A.Ya.** The effect of various phenolic compounds on the thermomechanical properties of injection polyurethanes. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2012. N 7. P. 100-102 (in Russian).
2. **Mazurin V.L.** Polyurethane as a structural material of the XXI century. *Nauch.-Tekhn. Vedomosti SPbGPU*. 2013. N 2 (171). P. 165-170 (in Russian).
3. **Chizhova L.A., Sigitova G.P.** The use of polyurethanes in composite materials. Materials of the X International Student Scientific Conference "Student Scientific Forum". Access point: <http://scienceforum.ru/2018/article/2018005939>. (in Russian).
4. **Romanova V.A., Begishev V.P.** Regulation of the properties of a polyurethane-based polymer matrix upon receipt of filled composite materials. *Konstruksyy Kompozits. Mater.* 2006. N 4. P. 39-43 (in Russian).
5. **Kovalevskaya I.V., Safullina T.R., Zenitova L.A., Frantsuzova V.A.** TGA and DSC methods in the study of thermal stability of filled polyurethanes of the SKU-OM type. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2013. N 12. P. 126-129 (in Russian).
6. **Badamshina E.R., Goldstein R.V., Olkhov Yu.A., Ustinov K.B., Estrin Ya.I.** Modeling changes in the mechanical properties of polyurethane elastomers when modified with carbon nanotubes. *Fizich. Mezomekhanika*. 2012. V. 15. N 3. P. 5-10 (in Russian). DOI: 10.24411/1683-805X-2012-000357.
7. **Goryainov G.I., Sarakuz O.N.** Modification of polyurethane elastomers with silicon-containing nanoparticles with hydroxyl functional groups. *Estestv. Matemat. Nauki Sovrem. Mire*. 2014. N 18. P. 199-206 (in Russian).
8. **Abdullin I.A., Ivshin S.S., Fedorov Yu.I., Kravchenko E.F.** The effect of carbon nanotube additives on the physicomechanical characteristics of highly filled polymer systems. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2016. V. 19. N 18. P. 39-40 (in Russian).
9. **Komarov F.F., Ksenofontov M.A., Krivosheev R.M., Ostrovskaya L.E., Milchanin O.V.** The study of polyurethane filled with carbon nanoparticles. Applied problems of optics, computer science, radiophysics and condensed matter physics: materials of the Fourth Intern. scientific-practical conf., Minsk, May 11–12, 2017. Minsk. 2017. P. 252-254. <http://elib.bsu.by/handle/123456789/178725>. (in Russian).
10. **Goryainov G.I., Sarakuz O.N., Elokhovskiy V.Yu.** Influence of silicon-containing nanofillers on the properties of polyurethane rubbers. *Innovatsii Nauke*. 2015. N 3 (40). P. 46-52 (in Russian).
11. **Pikhurov D.V., Zuev V.V.** Investigation of the influence of inorganic fillers on the mechanical properties of polyurethane foams. *Nauch.-Tekhn. Vestn. Inform. Tekhnol., Mekhanike Optike*. 2018. V. 18. N 1. P. 58-64 (in Russian).
12. **Volkova E.R.** Composite materials based on segmented polyurethane and microdispersed mineral filler. *Perspektiv. Mater.* 2013. N 11. P. 53-58 (in Russian).

12. **Волкова Е.Р.** Композиционные материалы на основе сегментированного полиуретана и микродисперсного минерального наполнителя. *Перспектив. матер.* 2013. № 11. С. 53-58.
13. **Garcia M.F., Rodriguez J.A.** Metal Oxide Nanoparticles. Brookhaven National Laboratory. 2007. BNL-79479-2007-BC.
14. **Lijun Fu, Qunting Qu, Rudolf Holze, Veniamin V., Kondratiev D., Yuping Wu.** Composites of metal oxides and intrinsically conducting polymers as supercapacitor electrode materials: the best of both worlds? *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 14937-14970. DOI: 10.1039/C8TA10587A.
15. **Zima T., Vorsina I., Lyakhov N.** Interaction of poly-N-vinylpyrrolidone with hydrated metal oxides. *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. P. 524-532. DOI: 10.1134/S0020168509050124.
16. **Sudipta Sarkar, Eric Guibal, Françoise Quignard, SenGupta A.** Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications. *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. DOI: 10.1007/s11051-011-0715-2.
17. **Опоку Ф., Киярии Е.М., Говендер Р.Р., Мамо М.А.** Metal oxide polymer nanocomposites in water treatments. in: descriptive inorganic chemistry researches of metal compounds. InTech. 2017. DOI: 10.5772/67835.
18. **Кияненко Е.А., Зенитова Л.А.** Физико-механические свойства полиуретановых покрытий, наполненных твердыми неорганическими отходами. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2011. № 19. С. 92-96.
19. **Терзиян Т.В., Сафронов А.П., Петров А.В., Володина Н.С., Бекетов И.В.** Влияние химической природы оксида металла на адгезию к полиакрилатной матрице в наполненных наноккомпозитах. *Журн. физ. химии.* 2014. Т. 88. № 7-8. С. 1121-1128. DOI: 10.7868/S0044453714060351.
20. **Берлин А.А., Басин В.Е.** Основы адгезии полимеров. М.: Химия. 1969. 320 с.
13. **Garcia M.F., Rodriguez J.A.** Metal Oxide Nanoparticles. Brookhaven National Laboratory. 2007. BNL-79479-2007-BC.
14. **Lijun Fu, Qunting Qu, Rudolf Holze, Veniamin V., Kondratiev D., Yuping Wu.** Composites of metal oxides and intrinsically conducting polymers as supercapacitor electrode materials: the best of both worlds? *J. Mater. Chem. A.* 2019. V. 7. P. 14937-14970. DOI: 10.1039/C8TA10587A.
15. **Zima T., Vorsina I., Lyakhov N.** Interaction of poly-N-vinylpyrrolidone with hydrated metal oxides. *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. P. 524-532. DOI: 10.1134/S0020168509050124.
16. **Sudipta Sarkar, Eric Guibal, Françoise Quignard, Sen Gupta A.** Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications. *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. DOI: 10.1007/s11051-011-0715-2.
17. **Opoku F., Kiarri E.M., Govender P.P., Mamo M.A.** Metal oxide polymer nanocomposites in water treatments. in: descriptive inorganic chemistry researches of metal compounds. InTech. 2017. DOI: 10.5772/67835.
18. **Kiyanencko E.A., Zenitova L.A.** Physico-mechanical properties of polyurethane coatings filled with solid inorganic waste. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2011. N 19. P. 92-96 (in Russian).
19. **Terzian T.V., Safronov A.P., Petrov A.V., Volodina N.S., Beketov I.V.** The effect of the chemical nature of metal oxide on adhesion to a polyacrylate matrix in filled nanocomposites. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2014. V. 88. N 7-8. P. 1121-1128 (in Russian). DOI: 10.7868 / S0044453714060351.
20. **Berlin A.A., Basin V.E.** Basics of polymer adhesion. М.: Khimiya. 1969. 320 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 04.04.2020
Принята к опубликованию 18.06.2020

Received 04.04.2020
Accepted 18.06.2020