

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА, АДСОРБИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКОМПОЗИТА $ZrO_2/SiO_2$

И.Я. Сулим, Н.В. Борисенко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

*Методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и дифференциального термического анализа исследованы особенности термически стимулированных химических превращений адсорбированного полидиметилсилоксана, а также влияние природы активных центров поверхности на эти преобразования. Показано, что диоксид циркония повышает термическую стойкость диметилсилильных групп. Также установлено, что полидиметилсилоксан обуславливает гидрофобные свойства нанокompозита  $SiO_2$ /полидиметилсилоксан в интервале температур 100 – 400 °C при концентрации полимера 8 – 40 %, а присутствие диоксида циркония повышает термическую стойкость гидрофобного покрытия (20, 40 % ПДМС) до температуры 500 °C.*

*By means of the IR-spectroscopy, thermogravimetry and differential thermal analysis a research has been made into peculiarity of thermal stimulated chemical transformation of adsorbed polydimethylsiloxan, as well as influence of surface active centre on these transformations. It shown, that the zirconium dioxide raises spalling resistance dimethylsililic groups. It was experimentally estimate, that PDMS provides stable hydrophobic properties of  $SiO_2$ /PDMS nanocompound in the temperature interval 100 – 400 °C with concentration of the PDMS 8 – 40 %. Zirconium dioxide presence increases thermal stability of hydrophobic coating (20, 40 % PDMS ) up to 500 °C.*

### Введение

Гибридные органически-неорганические нанокompозиты на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и модифицированных кремнезёмов в настоящее время находят все более широкое применение: в качестве усиливающих агентов для пластмасс и резин, специфических наполнителей, а также в оптике, биологии и катализе. Это обеспечивается удачным сочетанием свойств органической (эластичность, гидрофобность) и неорганической (термостойкость, механическая прочность) составляющих [1 – 6]. Поскольку использование таких композитов часто связано с высокими температурами [7 – 13], то исследование термостойкости кремнийорганической составляющей и определение продуктов ее термодеструкции представляет научный и практический интерес. ПДМС наиболее важный и широко применяемый силоксановый полимер, благодаря высоким эксплуатационным характеристикам: низкая температура стеклования (-125 °C), поверхностное натяжение, высокая термическая стойкость (300 °C), исключительная диэлектрическая проницаемость, релаксационность, гидрофобность и эластичность. Несмотря на высокую термическую стойкость композитов  $SiO_2$ /ПДМС поиск путей повышения температурной границы эксплуатации полисилоксанов при одновременном сохранении уникального комплекса их свойств остается актуальным. Анализ литературных источников свидетельствует, что уделено мало внимания исследованию влияния смешанных оксидов на термические преобразования полиорганосилоксанов. Хотя в работах [14 – 22]

и проводили исследования с такими системами, однако авторы при этом использовали золь-гель технологии.

Представленная работа посвящена исследованию процессов деструкции адсорбированного на поверхности цирконийсодержащих кремнеземов полидиметилсилоксана на воздухе, а также изучению гидрофильно-гидрофобных свойств нанокомпозитов  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$  и  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$ .

### **ИК-спектральные исследования адсорбированного полидиметилсилоксана на поверхности $\text{SiO}_2$ и $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$**

В отличие от низкомолекулярных соединений, поверхностный слой адсорбированных полимерных молекул имеет определенную специфику. Молекула ПДМС, благодаря высокой степени свободы вращения вокруг связи  $\text{Si-O}$ , представляет собой спираль с шестью мономерными звеньями  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$  в витке [1]. С поверхностью кремнезема контактируют лишь некоторые сегменты полимерной цепи. Другие части макромолекулярного клубка в виде петель и хвостов, связанные единой полимерной цепью и отделенные от поверхностных атомов кремнийкислородного каркаса  $\text{SiO}_2$  молекулярными фрагментами, непосредственно взаимодействующими с адсорбционными центрами поверхности. Тем не менее, строение адсорбированного слоя и конформация цепей во многом определяются не только природой адсорбента и адсорбата, но и условиями адсорбции. Постоянное увеличение концентрации ПДМС на кремнеземной поверхности происходит за счет удаления растворителя ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) в процессе сушки образца при использовании раствора ПДМС в гексане. При переходе от разбавленных растворов к концентрированным усиливается межмолекулярное взаимодействие; возможен переход от свернутых конформаций, типичных для разбавленных растворов, к более развернутым конформациям [23]. Такое состояние способствует увеличению количества молекулярных фрагментов ПДМС, которые образуют адсорбционные комплексы с силанольными группами. Такие адсорбционные комплексы можно рассматривать как предреакционные при хемосорбции ПДМС в процессе повышения температуры. В работе [24] количество адсорбированного ПДМС подбиралось таким образом, чтобы наименьшее содержание полисилоксана было близко к монослою, если принять предположение о взаимодействии всех атомов кремния полимерной цепи со всеми силанольными группами поверхности кремнеземных образцов в соотношении 1:1.

Принимая во внимание вышесказанное и учитывая результаты работ [13, 24, 25], в данных исследованиях проводилась адсорбция ПДМС на кремнеземной поверхности из раствора гексана таким образом, чтобы количество адсорбированного ПДМС составляло 5, 8, 10, 20 и 40 % от общей массы образца. Чтобы обнаружить влияние нанесенного на поверхность высокодисперсного кремнезема (ВДК) диоксида циркония на термические свойства, в качестве адсорбента использовали исходный ВДК и цирконийсодержащие кремнеземы с концентрацией  $\text{ZrO}_2$  2,4 – 16,5 мас. %. Нанесение диоксида циркония на поверхность пирогенного кремнезема проводилось жидкофазным методом: для модифицирования использовался раствор ацетилацетоната циркония в четырёххлористом углероде. При проведении эксперимента использовался реактор, состоящий из стеклянной трехгорлой колбы, оснащенной пропеллерной мешалкой и обратным холодильником. В колбу помещался ВДК и 0,4 % раствор ацетилацетоната циркония в четырёххлористом углероде. Реакция проводилась при температуре кипения растворителя в течении 1 ч при постоянном перемешивании. Полученный модифицированный кремнезем отфильтровывался с помощью фильтра Шотта и промывался двумя порциями  $\text{CCl}_4$  по 25 мл. После упаривания растворителя образец (в фарфоровой чашке) прокаливался в муфельной печи при температуре 500 °С 1 ч. Эта последовательность операций повторялась от 1 до 4 раз, чтобы получить образцы кремнезема с различным содержа-

нием диоксида циркония. Их перечень и характеристики приведены в табл. 1. Характеристики нанокомпозитов SiO<sub>2</sub>/ПДМС и ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/ПДМС приведены в табл. 2.

**Таблица 1.** Характеристики кремнезема, модифицированного диоксидом циркония.

Образец		C <sub>ZrO<sub>2</sub></sub> , %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размеры кристаллитов ZrO <sub>2</sub> , нм
название	состав			
Zr1*	ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	2,4	290	Рентгеноаморфный
Zr2	ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	5,4	270	19
Zr3	ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	10,2	250	23
Zr4	ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	16,5	230	21

\*) 1 – 4 – количество циклов нанесения.

**Таблица 2.** Характеристики SiO<sub>2</sub>/ПДМС и ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/ПДМС.

Образец	Концентрация ПДМС, мас. %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
SiO <sub>2</sub> /ПДМС5	5	253
SiO <sub>2</sub> /ПДМС8	8	229
SiO <sub>2</sub> /ПДМС10	10	193
SiO <sub>2</sub> /ПДМС20	20	124
SiO <sub>2</sub> /ПДМС40	40	63
Zr1/ПДМС5	5	250
Zr1/ПДМС8	8	200
Zr1/ПДМС10	10	198
Zr1/ПДМС20	20	123
Zr1/ПДМС40	40	36
Zr2/ПДМС5	5	252
Zr2/ПДМС8	8	222
Zr2/ПДМС10	10	213
Zr2/ПДМС20	20	110
Zr2/ПДМС40	40	55
Zr3/ПДМС5	5	214
Zr3/ПДМС8	8	203
Zr3/ПДМС10	10	192
Zr3/ПДМС20	20	102
Zr3/ПДМС40	40	52
Zr4/ПДМС5	5	230
Zr4/ПДМС8	8	205
Zr4/ПДМС10	10	176
Zr4/ПДМС20	20	102
Zr4/ПДМС40	40	50

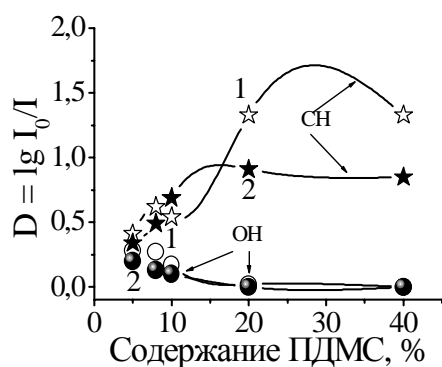
В данных исследованиях широко использовался метод ИК-спектроскопии, который разрешает определить степень возмущения поверхностных силанольных групп кремнезема при образовании адсорбционных комплексов с высокомолекулярными соединениями. Концентрация силанольных и диметилсилильных групп на поверхности ВДК, пропорциональна значениям оптических плотностей полос 3750 см<sup>-1</sup> и 2969 см<sup>-1</sup>, которые определялись по формуле:

$$D = \lg I_0/I,$$

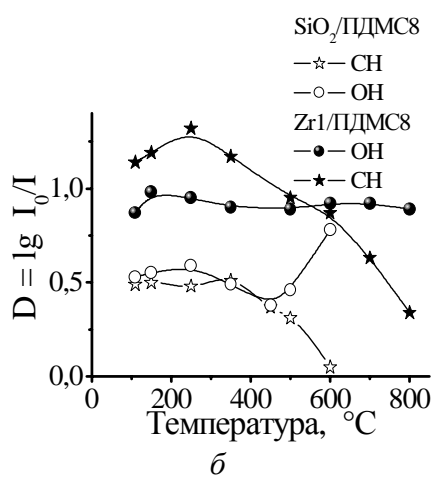
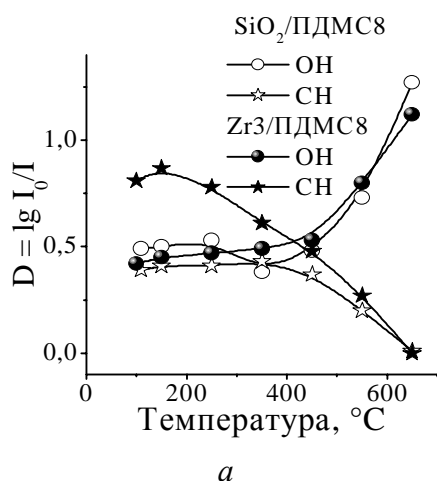
где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности ИК-излучения соответственно “базовых линий” и в максимуме полос  $3750\text{ см}^{-1}$  и  $2969\text{ см}^{-1}$ .

Контроль процесса адсорбции осуществлялся по изменению оптической плотности  $D$  полос поглощения валентных колебаний связей О–Н ( $3750\text{ см}^{-1}$ ) и С–Н ( $2969\text{ см}^{-1}$ ) в зависимости от содержания полимера (рис. 1). Общим и характерной для исследуемых образцов есть уменьшение  $D_{\text{ОН}}$  при одновременном возрастании  $D_{\text{СН}}$  с увеличением концентрации ПДМС на поверхности  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ . При концентрации ПДМС  $\geq 20\%$  все ОН-группы ВДК образуют адсорбционные комплексы с кремний-кислородными цепями полимера. Это возможно в том случае, если ПДМС равномерно распределяется по поверхности глобул кремнезема без каких-либо пространственных затруднений.

С помощью ИК-спектрального метода было проведено исследование процессов деструкции ПДМС на поверхности образцов  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС8}$ ,  $\text{Zr3}/\text{ПДМС8}$ ,  $\text{Zr1}/\text{ПДМС8}$  в различных средах и при различных температурах прокаливания (рис. 2). Анализ зависимостей оптических плотностей показал, что диоксид циркония повышает термостойкость диметилсилильного покрытия на поверхности  $\text{SiO}_2$  на  $100\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха (рис. 2, а), и на  $200\text{ }^\circ\text{C}$  – в вакууме (рис. 2, б).



**Рис. 1.** Зависимость оптической плотности ( $D$ ) полос поглощения валентных колебаний групп О–Н и С–Н от содержания ПДМС на поверхности  $\text{SiO}_2$  (1) и  $\text{Zr4}/\text{SiO}_2$  (2).



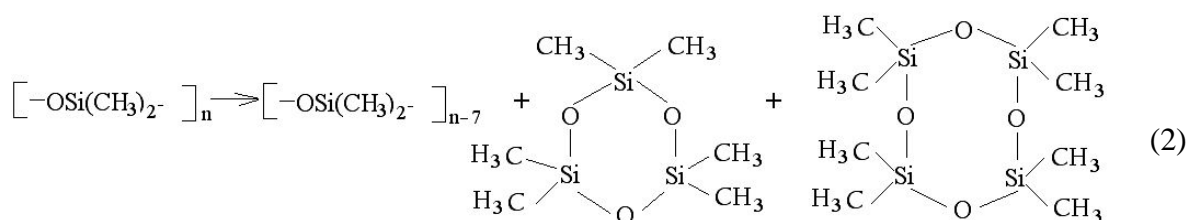
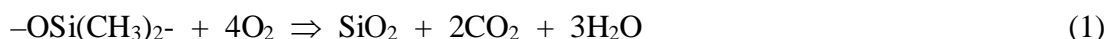
**Рис. 2.** Оптические плотности ( $D$ ) полос поглощения валентных колебаний групп О–Н и С–Н при разных температурах обработки образцов  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС8}$  и  $\text{Zr3}/\text{ПДМС8}$  на воздухе (а) и образцов  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС8}$  и  $\text{Zr1}/\text{ПДМС8}$  в вакууме (б).

### Влияние цирконийоксидной фазы на процесс окисления адсорбированного ПДМС

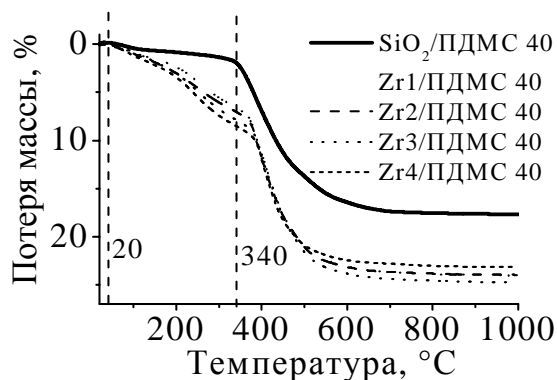
Деструкция ПДМС на кремнеземной поверхности была детально исследована в работах [6, 8, 9, 13]. Установлено, что термолит ПДМС сопровождается хемосорбцией продуктов его расщепления на поверхности кремнезема. Кроме того, механизм термо-

деструкции полимера при температурах выше 450 °С отличается от механизма этого процесса, протекающего при более низких температурах. При высоких температурах происходят химические реакции с участием образованных низкомолекулярных продуктов деструкции гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦТС), октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС) и ОН-групп SiO<sub>2</sub> [7].

Установлено, что термическое разложение адсорбированного ПДМС на воздухе сопровождается окислением диметилсилильных групп до SiO<sub>2</sub> (1) и деполимеризацией полимера с последующим образованием летучего циклического ГМЦТС (2). Следует отметить, что второй процесс присущ композиту ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/ПДМС, тогда как для SiO<sub>2</sub>/ПДМС характерен процесс окисления.



Анализируя данные термогравиметрии можно сделать вывод, что для композита SiO<sub>2</sub>/ПДМС в интервале температур 20 – 340 °С потеря массы незначительна, тогда как для системы ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/ПДМС потеря массы составляет ~ 10 %, что равно 25 % общего количества полимера (рис. 3).



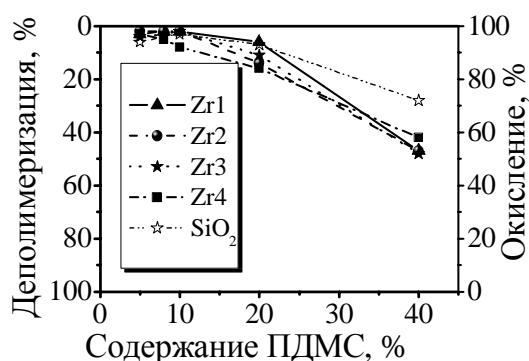
**Рис. 3.** Кривые ТГ для образцов SiO<sub>2</sub>, Zr1/SiO<sub>2</sub>, Zr2/SiO<sub>2</sub>, Zr3/SiO<sub>2</sub>, Zr4/SiO<sub>2</sub> с адсорбированным ПДМС.

Чем больше концентрация ZrO<sub>2</sub>, тем этот процесс интенсивнее. Это является прямым подтверждением участия в процессе деполимеризации групп –Si–O–Zr и –Zr–O–Zr. Температурные максимумы экзотермических эффектов на кривых ДТА, соответствующие окислению диметилсилильных групп, сдвигаются с 460 °С (SiO<sub>2</sub>) до 540 °С (Zr4/ПДМС10).

По кривым термогравиметрического анализа была проведена оценка степени превращения ПДМС в SiO<sub>2</sub> или в циклические продукты реакции (рис. 4).

Экспериментальные данные свидетельствуют, что для образцов SiO<sub>2</sub>/ПДМС происходит практически полное окисление диметилсилильных групп в соответствии с реакцией (1). Присутствие диоксида циркония на кремнеземной поверхности приводит к частичной деполимеризации адсорбированного ПДМС (реакция 2). В случае если концентрация ПДМС составляет 40 %, приблизительно 50 % полимера деполимеризуется из образца Zr4/SiO<sub>2</sub>/ПДМС, тогда как для такого же образца, не содержащего ZrO<sub>2</sub>, степень

деполимеризации в 2 раза меньше и составляет 27 %. Очевидно, что на процессы деполимеризации адсорбированного ПДМС влияют активные центры поверхности цирконийсодержащих кремнезёмов.



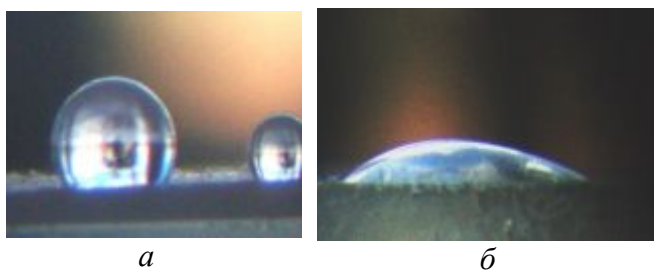
**Рис. 4.** Степень превращения ПДМС в SiO<sub>2</sub> и циклические диметилсилоксаны согласно данным термогравиметрического анализа.

### Исследование гидрофобно-гидрофильных свойств кремнезёмов с адсорбированным ПДМС

На основе полиорганосилоксанов получают эффективные водоотталкивающие и защитные покрытия.

Степень смачивания твердого тела жидкостью определяется отношением между адгезией жидкости к твердому телу и когезией самой жидкости. Это отношение характеризуется, так называемым, углом смачивания или краевым углом  $\theta$  между поверхностями раздела жидкость – воздух и твердое тело – воздух [5].

Краевой угол может быть определен разными способами. Одна из методик состоит в том, что капля исследуемой жидкости помещается на твердую поверхность, по отношению к которой нужно определить краевой угол, освещается сбоку сильным источником света и проектируется на экран или фотографируется. На рис. 5 приведены фотоснимки капель воды, нанесенных на поверхность гидрофобного Zr4/ПДМС40 (рис. 5а) и гидрофильного – Zr4/ПДМС5 образцов (рис. 5б), прокаленных при 400 °С.



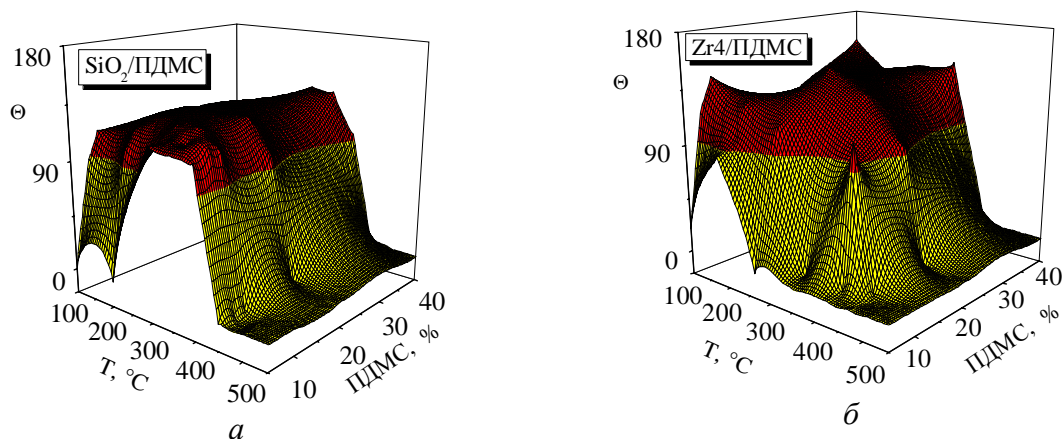
**Рис. 5.** Фотоснимки капель воды, нанесенных на поверхность образцов Zr4/ПДМС40 (а) и Zr4/ПДМС5 (б).

Методика измерения краевого угла смачивания ( $\theta$ ) водой образцов, прокаленных при разных температурах, применялась для исследования гидрофильно-гидрофобных свойств немодифицированного и цирконийсодержащего кремнезёмов с адсорбированным ПДМС разной концентрации. Результаты эксперимента представлены на рис. 6 в виде трехмерных графиков зависимости  $\theta$  от концентрации полидиметилсилоксана и температуры прокаливания.

Установлено, что в интервале температур 100 – 500 °С значение  $\theta$  больше 90° при концентрации адсорбированного ПДМС от 10 до 40 % для всех цирконийсодержащих кремнезёмов. Для образцов ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (5 % ПДМС) количество адсорбированного полидиметилсилоксана не достаточно для образования сплошного гидрофобного покрытия; ZrO<sub>2</sub>, локализованный на поверхности кремнезема, является дополнительным центром для адсорбции молекул воды, и служит причиной появления гидрофильных свойств цирконийсодержащих образцов.

В температурном интервале 350 – 550 °С происходит процесс окисления диметилсилильных групп, хемосорбированных на поверхности в результате деструкции ПДМС, и восстановление силанольных групп поверхности. При этом значение краевого угла смачивания постепенно уменьшается до нуля, и образцы приобретают гидрофильные свойства.

Немодифицированные диоксидом циркония кремнеземы ( $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$ ) становятся полностью гидрофильными при прокаливании образцов свыше 400 °С, тогда как большинство модифицированных остаются гидрофобными ( $\text{Zr}/\text{ПДМС40}$ ) до температуры 500 °С.



**Рис. 6.** Зависимость краевого угла смачивания водой от количества адсорбированного ПДМС и температуры прокаливания  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$  (а) и  $\text{Zr4}/\text{ПДМС}$  (б) образцов.

### Выводы

Нанесенная цирконийоксидная фаза повышает термостойкость диметилсилильного покрытия по сравнению с исходным  $\text{SiO}_2$  на воздухе на 100 °С в зависимости от содержания ПДМС. Диоксид циркония, нанесенный на кремнеземную поверхность, способствует разрыву силоксановой связи и является катализатором процесса деполимеризации адсорбированного полидиметилсилоксана при температуре 150–350 °С. С увеличением содержания диоксида циркония в системе  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$  возрастает скорость потери массы в области 20 – 350 °С, что непосредственно подтверждает участие в процессе деполимеризации групп  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}\equiv$  и  $\equiv\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}\equiv$ . ПДМС придает стойкие гидрофобные свойства нанокompозиту  $\text{SiO}_2/\text{ПДМС}$  в интервале температур 100 – 400 °С при концентрации ПДМС 8 – 20 %, а присутствие диоксида циркония повышает термическую стойкость гидрофобного покрытия (20, 40 % ПДМС) до температуры 500 °С.

### Литература

1. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. – Н.: Наука, 1976. – 413 с.
2. Піднебесний А.П., Мельник Л.О., Савельєва Н.В. Силоксанові гуми та їх властивості. – К.: Фітоцентр, 2006. – 320 с. – Бібліогр.: с. 309 – 319.
3. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.Н. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. – Л.: Химия, 1975. – 112 с.
4. Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. – Л.: Химия, 1983. – 560 с.
5. Гидрофобизация / Пашенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко А.А., Круглицкая В.Я., Лаская Е.А. – К.: Наук. думка, 1982. – 237 с.

6. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Пер. с англ. / Под. ред. П.Г. Бабаевского. – М: Химия, 1981. – 736 с.
7. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. Олигоорганосилоксаны. – М.: Химия, 1985. – 264 с. – Библиогр.: с. 254 – 261.
8. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. – М: Химия, 1989. – 192 с. – Библиогр.: с. 181 – 191.
9. Denisova T.I. Thermal stability of silica-polyorganosiloxane systems // *J. Therm. Anal. Cal.* – 2000. – V. 62. – P. 523 – 527.
10. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция органосилоксанов. – Л.: Наука, 1982. – 210 с. – Библиогр.: с.193 – 206.
11. Термическая деструкция химически привитых к поверхности кремнезема органосилоксановых структур / Г.Я. Губа, В.И. Богилло, М.И. Терец, А.А. Чуйко // *Укр. хим. журн.* – 1994. – Т. 60, № 5-6. – С. 380–385.
12. Губа Г.Я., Богилло В.И., Чуйко А.А. Кинетика и механизм взаимодействия органосилоксанов с поверхностью пирогенного кремнезема // *Теорет. и эксперим. химия.* – 1992. – Т. 28, № 2. – С. 167 – 172.
13. Богатырев В.М., Борисенко Н.В. Термодеструкция полидиметилсилоксана на поверхности кремнезема // *Журн. прикл. химии.* – 1999. – Т. 72, № 2. – С. 292 – 298.
14. Mackenzie J.D., Huang Q.X., Ivamoto T. Mechanical properties of ormosils // *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* – 2000. – V. 7, № 3. – P. 151 – 161.
15. Breiner J.M., Mark J.E. Preparation, structure, growth mechanisms and properties of siloxane composites containing silica, titania or mixed silica-titania phases // *Polymer.* – 1998. – V. 39, № 22. – P. 5483 – 5493.
16. Dire S., Campostrini R., Ceccato R. Pyrolysis Chemistry of Sol-Gel-Derived Poly(dimethylsiloxane) – Zirconia Nanocomposites. Influence of Zirconium on Polymer-to-Ceramic Conversion // *Chem. Mater.* – 1998. – № 10. – P. 268 – 278.
17. Yamada N., Yoshinaga I., Katayama S. Synthesis and dynamic mechanical behaviour of inorganic-organic hybrids containing various inorganic components // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7, № 8. – P. 1491 – 1495.
18. Alonso B., Sanchez C. Structural investigation of polydimethylsiloxane-vanadate hybrid materials // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10, № 2 – P. 377 – 386.
19. Iwamoto T., Mackenzie J.D. Hard Ormosils Prepared with Ultrasonic Irradiation // *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* – 1995. – № 4. – P. 141 – 150.
20. Wen J., Mark J.E. Synthesis, Structure, and Properties of Poly(dimethylsiloxane) Networks Reinforced by in Situ-Precipitated Silica-Titania, Silica-Zirconia, and Silica-Alumina Mixed Oxides // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1995. – V. 58. – P. 1135 – 1145.
21. Dire S., Ceccato R., Gialanella S., Babonneau F. Thermal Evolution and crystallisation of Polydimethylsiloxane-Zirconia Nanocomposites Prepared by the Sol-Gel Method // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 1999. – V. 19, № 16. – P. 2849 – 2858.
22. Guermeur C., Lambard J., Gerard J., Sanchez C. Hybrid polydimethylsiloxane-zirconium oxo nanocomposites. Part 1 Characterization of the matrix and the siloxane-zirconium oxo interface // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9, № 3. – P. 769 – 778.
23. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – К.: Наук. думка, 1972. – 196 с.
24. Leger L., Hervet H., Deruell M. Adsorption of polydimethylsiloxane chains on silica surfaces // *Adsorption on silica surfaces.* – N-Y., 2000. – Part 6. – P. 597 – 621.
25. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – V. 93. – Elsevier. Amsterdam – Tokyo, 1995. – 556 p.