

УДК 541.64:542.938:547.245

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ГИДРОЛИЗОМ АЛКОКСИСИЛАНОВ В МАТРИЦЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2002 г. С. С. Иванчев\*, А. М. Меш\*, N. Reichelt\*\*,  
С. Я. Хайкин\*, А. Hesse\*\*, С. В. Мякин\*

\*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

\*\*Borealis AG, St-Peter-Straße, 25, A-4012, Linz, Austria

Поступила в редакцию 25.09.2001 г.  
Принята в печать 06.12.2001 г.

Определены условия формирования в ПП частиц диоксида кремния или силоксана размером 20–100 нм путем гидролиза алcoxисиланов различного строения непосредственно в полимерной матрице. Показана возможность проведения процесса как в гранулированном ПП, так и в его расплаве во время экструзии. Установлено, что при определенных условиях переработки полученные нанокомпозиты обладают более высокими по сравнению с исходным ПП жесткостью, ударной вязкостью, а также повышенной прозрачностью. Улучшение свойств материала связано со структурообразующим действием сформированных в результате гидролиза наночастиц.

В последние годы возрос интерес к созданию органо-неорганических нанокомпозиционных материалов вследствие присущих им специфических физико-механических, оптических, термических и других свойств. Такие нанокомпозиции можно получить, например, методом sol-gel-процесса [1–3], процессом *in situ polymerisation* [1, 4], процессами с одновременным протеканием полимеризации и гидролиза [5]. Для реализации названных методов обычно проводят гидролиз неорганического компонента в растворе полимера или диспергируют неорганический компонент в жидким мономере с последующей полимеризацией.

В настоящей публикации рассмотрен подход к получению нанокомпозиционного материала на основе ПП путем гидролиза алcoxисиланов непосредственно в полимерной матрице в твердом состоянии или расплаве. Предложенный метод можно рассматривать как альтернативу механическому введению в полимер кремнеземных наполнителей, обычно осложненному агломерацией частиц наполнителя.

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гранулированный ПП марки KS-10 производства фирмы "Borealis" (изотактический, показатель текучести расплава 8 г/10 мин, содержит по 0.1% стабилизатора Irganox B225 и стеарата кальция) и ряд силанов с различным количеством и типом алcoxизаместителей: тетраметоксисилан (ТМС), тетраэтоксисилан (ТЭС), винилтриметоксисилан (ВТМС), винилтриэтилоксисилан (ВТЭС), γ-амино-пропилтриэтилоксисилан (АПС), диэтоксиметилсилилметилметакрилат (МЭС).

Процесс гидролиза проводили в две стадии: сорбция силана в гранулы ПП и собственно гидролиз сорбированных силанов. На первой стадии ПП загружали в стеклянную ампулу, вакуумировали и вводили дозированное количество силана. Ампулу запаивали и помещали на 2–3 ч в терmostat при 100–120°C. В этих условиях сорбция происходит преимущественно из паровой фазы, что позволяет даже небольшому количеству силана равномерно распределиться в ПП, а отсутствие кислорода предохраняет ПП от термодеструкции. В модельных экспериментах гидролиз алcoxисиланов в твердом ПП проводили в стеклянном реакторе с обратным холодильником, ку-

да загружали воду и гранулы ПП из вскрытой ампулы. Гидролиз осуществляли как в нейтральной среде, так и в кислой (HCl при pH 2) или щелочной (NH<sub>4</sub>OH при pH 12), а также с добавлением катализатора дибутилоловодилаура (ДБОДЛ) в концентрации  $(0.15\text{--}0.25) \times 10^{-2}$  моль/моль силана. Температуру гидролиза варьировали в диапазоне 50–95°C. После завершения процесса гранулы ПП промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при 60–80°C. В расплаве ПП гидролиз проводили в двухшнековом экструдере PRISM при L : D = 40 : 1 с распределением температуры по зонам 20/210/220/220/220/220/220/220/210°C.

Аналитический контроль за ходом гидролиза и изучение молекулярной структуры образующихся продуктов осуществляли методом ИК-фурье спектроскопии на спектрометре фирмы "Shimadzu" (модель 8300). Размер формирующихся частиц и их распределение в полимерной матрице определяли на сканирующем электронном микроскопе JSM-35 CF фирмы "Jeol". Влияние концентрации и типа структурообразующих центров на кристаллизацию образцов исследовали методом ДСК на модуле 910 системы термического анализа (модель 2100 фирмы "DuPont"). Определение оптических характеристик образцов толщиной 1 мм, полученных методом горячего прессования, проводили на шаровом фотометре ФО-1. Образцы для механических испытаний готовили в соответствии с ГОСТ 19679-74 методом горячего прессования и литья под давлением на литьевой машине Д-332. На прессованных образцах определяли модуль упругости при растяжении  $E_p$  и ударную вязкость  $\alpha_p$  по методу ударного растяжения. На литьевых образцах определяли модуль при изгибе  $E_u$  и ударную вязкость по Шарпи  $\alpha_u$  при +23 и -20°C.

Композиции ПП с тальком (для сравнения с нанокомпозитами) получали на лабораторных вальцах при 170°C с использованием талька марки А-3 со средним размером частиц 3 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Кинетика процесса гидролиза и структура образующихся продуктов*

Чтобы процесс гидролиза в гетерогенной системе протекал во всем объеме твердой фазы, а не только вблизи поверхности, должны быть учтены диффузионные ограничения. Найденные нами условия процесса, проводимого в две стадии, позволили достичь равномерное распределение аллоксисиланов в полимерной матрице и обеспечить формирование продуктов гидролиза в виде отдельных

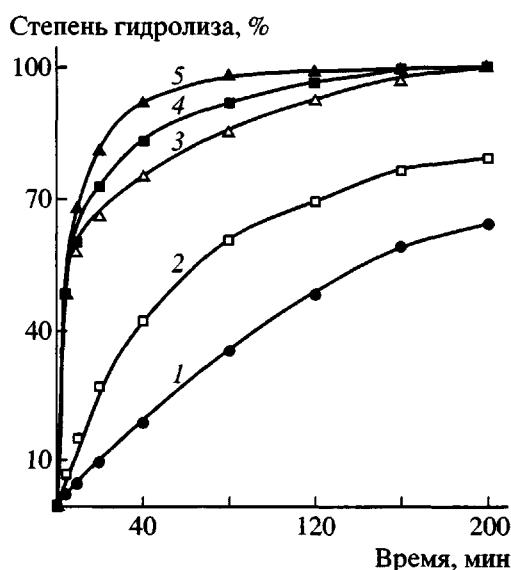
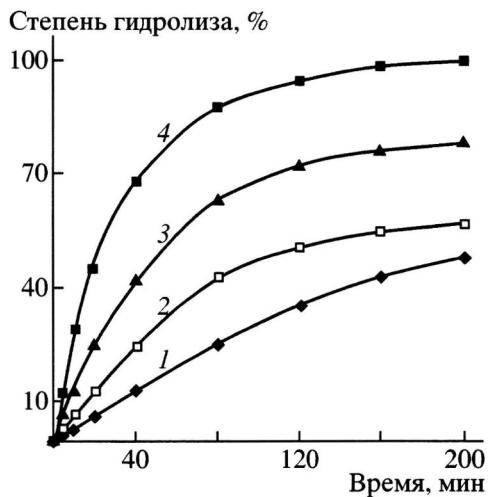


Рис. 1. Кинетика гидролиза ВТЭС (1), ТЭС (2), ТМС (3), ВТМС (4) и АПС (5) при 95°C.

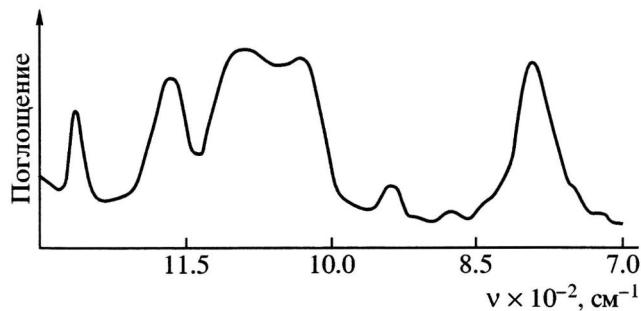
наноразмерных частиц. Это подтверждено методом ИК-фурье микроспектроскопии на полученных из гранулы ПП тонких срезах. Кроме того, при выбранных условиях проведения гидролиза выход целевого продукта оказался близок к количественному, что позволяет легко варьировать концентрацию продуктов гидролиза надлежащим дозированием силана на стадии сорбции.

Скорость гидролиза весьма чувствительна к строению аллоксигруппы и для силанов с метокси-группой значительно выше, чем для их этокси-аналогов (рис. 1). Единственным исключением в исследованном нами ряду явился АПС, характеризующийся наибольшей скоростью гидролиза. Традиционные методы кислотного или щелочного катализа гидролиза силанов в данном случае оказались неэффективны. В то же время малая добавка ДБОДЛ, обычно используемого как катализатор в технологии силанольного сшивания полиолефинов или отверждения силоксановых каучуков [6, 7], позволяет значительно ускорить процесс гидролиза, особенно в случае этоксизированных силанов (рис. 2).

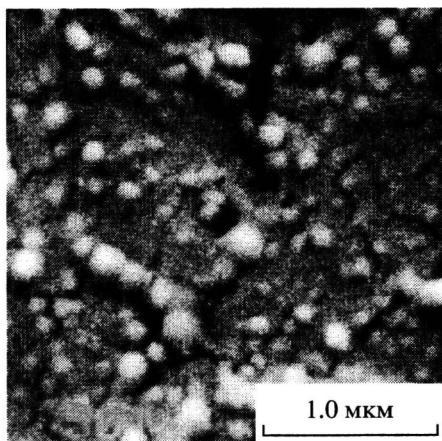
Молекулярная структура образующихся в процессе гидролиза продуктов определяется преимущественно количеством аллоксизаместителей в молекуле. Так, ИК-спектры гидролизованных в ПП тетрааллоксисиланов практически идентичны спектрам композиций ПП с аэросилом. В спектрах гидролизованного диаллоксисилана (МЭС) наблюдается характерный дублет 1030–1090 см<sup>-1</sup> и по-



**Рис. 2.** Влияние различных катализаторов на гидролиз ТЭС: 1 –  $\text{OH}^-$ , 2 –  $\text{H}^+$ , 3 – без катализатора, 4 –  $0.25 \times 10^{-2}$  моль ДБОДЛ/моль ТЭС.



**Рис. 3.** ИК-спектр продукта гидролиза МЭС.



**Рис. 4.** Микрофотография ПП с продуктом гидролиза АПС.  $\times 45000$ .

лоса  $800 \text{ см}^{-1}$  примерно равной интенсивности, что свидетельствует об образовании линейных структур  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  типа диалкилсилоксанов (рис. 3). В спектрах гидролизованных в ПП три-

аллоксисилианов этот дублет смешен в высокочастотную область, а полоса  $800 \text{ см}^{-1}$  имеет относительно меньшую интенсивность, что характерно для лестничных силоксановых структур.

Микрофотографии хрупких сколов образцов ПП с продуктами гидролиза исследованной группы силанов показали, что размеры образовавшихся частиц во всех случаях лежат преимущественно в диапазоне 20–100 нм, а сами частицы достаточно равномерно распределены по объему полимерной матрицы (рис. 4).

Таким образом, в результате гидролиза аллоксисилианов в твердой ПП-матрице могут быть сформированы наноразмерные частицы различной природы – от чисто неорганических жестких частиц диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) до каучукоподобных частиц силоксанов ( $\text{SiOR}$ ). Концентрацию частиц можно варьировать в широких пределах без потери равномерности их распределения в объеме полимерной матрицы. Таким образом, гидролиз аллоксисилианов в ПП является удобным способом получения нанокомпозитов.

#### Свойства полученных нанокомпозитов

По сравнению с исходным ПП нанокомпозиты характеризуются более высокими значениями теплоты плавления  $\Delta H_{\text{пп}}$  и кристаллизации  $\Delta H_{\text{к}}$  и одновременно более высоким светопропусканием (табл. 1 и 2). Это позволяет предположить, что синтезированные в полимерной матрице кремнийсодержащие наночастицы играют роль структурообразующих элементов, способствующих кристаллизации ПП с формированием отличной от исходного материала надмолекулярной структуры. Структурообразующее действие малых добавок в полимерных системах известно как из достаточно давних публикаций [8, 9], так и из недавних статей по нанокомпозитам [4].

Изменение надмолекулярной структуры ПП под влиянием сформированных наноразмерных включений привело к неожиданному изменению механических свойств материала – одновременному росту модуля упругости  $E_p$  и ударной вязкости  $\alpha_p$ . При этом модуль упругости монотонно увеличивается с повышением концентрации наночастиц, а рост ударной вязкости имеет экстремальный характер (рис. 5). В зависимости от типа сформированных частиц, максимальная ударная вязкость реализуется в диапазоне их концентраций 0.3–1.0 мас.%. Любопытно сравнить нанокомпозиты и композиции ПП с микротальком А-3: добавление талька более эффективно повышает модуль упругости, но ударная вязкость при этом

**Таблица 1.** Значения удельной ударной вязкости и теплоты плавления (криSTALLизации) нанокомпозитов ПП

Модификатор ПП	$\alpha_p$ , кДж/м <sup>2</sup>	Стадия*	$\Delta H_{пл}(\Delta H_k)^{**}$ , Дж/г
Нет (исходный KS-10)	17	1	95
		2	(103)
		3	100
0.6% SiO <sub>2</sub> (из ТМС)	30	1	99
		2	(106)
		3	102
0.3% SiO <sub>2</sub> (из АПС)	29	1	100
		2	(108)
		3	103
0.5% талька А-3	12	1	101
		2	(109)
		3	108

\* 1 – первое нагревание, 2 – охлаждение, 3 – второе нагревание.

\*\* Температура максимума пика плавления во всех случаях составляла 167°C (для образца с тальком 169°C).

**Таблица 2.** Влияние частиц SiO<sub>2</sub> и SiOR, полученных методом гидролиза алcoxисиланов в полимерной матрице, на светопропускание ПП

Содержание наполнителя, мас. %	Светопропускание, %
0	82
ПП с SiO <sub>2</sub> из ТМС	
0.05	83
0.20	86
0.70	86
2.40	86
2.80	85
ПП с SiOR из ВТМС	
0.12	85
0.32	85
1.00	84
2.20	87
2.50	88

понижается. Существенно различное влияние частиц микронного размера (тальк) и наночастиц на механические свойства ПП показывает, что тип формирующейся надмолекулярной структуры определяется как природой, так и размерами структурообразующих элементов.

В этой связи важно подчеркнуть, что формирование оптимальной для механических характеристик ПП надмолекулярной структуры определяется также методом и условиями переработки материала. Так, отмеченное выше одновременное увеличение модуля упругости и ударной вязкости для нанокомпозитов ПП характерно для прессованных образцов, а на образцах, изготовленных способом литья под давлением, не удалось получить роста ударной вязкости (рис. 6). Вероятно, это обусловлено существенно разными скоростями охлаждения образцов при двух методах переработки.

### Процесс гидролиза в расплаве

Опираясь на результаты проведения описанного выше процесса в твердом гранулированном ПП, мы исследовали возможность проведения гидролиза в условиях, приближающихся к промышленным, а именно в расплаве, в процессе экструдирования. Длительность стадии гидролиза (1–3 ч при температурах до 100°C) в этом случае не является препятствием: модельные эксперименты на лабораторном экструдере и их развитие на двухшнековом 11-зонном экструдере PRISM с непрерывной подачей воды показали, что при температуре переработки ПП (200–220°C) продолжительность гидролиза может быть радикально понижена и процесс завершен за доли минуты.

Таким образом, предложенный метод обеспечивает возможность контролируемого синтеза наноразмерных кремнийсодержащих частиц непосредственно в полимерной матрице (в твердом полимере или расплаве). Эти частицы обладают структурообразующим действием, особенности

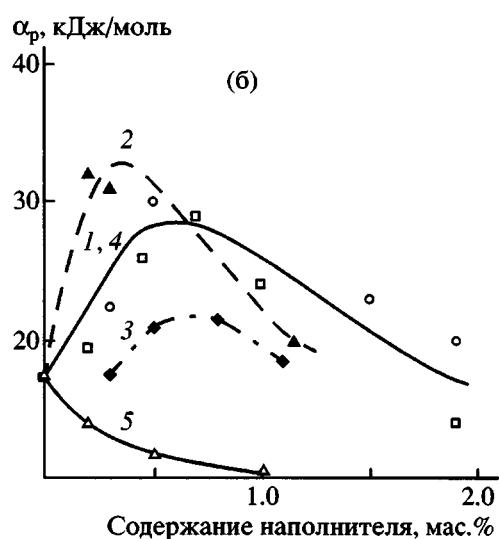
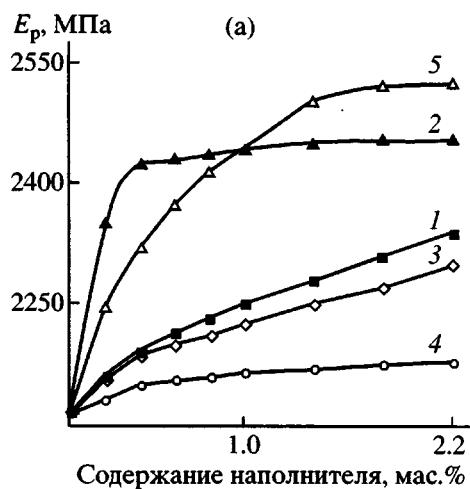


Рис. 5. Зависимости модуля упругости при растяжении  $E_p$  (а) и ударной вязкости  $\alpha_p$  (б) нанокомпозитов ПП с продуктами гидролиза от содержания наполнителя: 1 – ТМС, 2 – ВТМС, 3 – МЭС, 4 – АПС, 5 – композиция ПП с тальком А-3.

которого зависят от их природы (жесткие неорганические  $\text{SiO}_2$  или каучукоподобные SiOR). При определенных условиях переработки ПП с малым содержанием таких наночастиц формируется надмолекулярная структура, обеспечивающая одновременный рост модульных и ударных характеристик полимера, а также его прозрачности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mark J.E. // J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp. 1992. V. 50. P. 273.
- Wen Zhou, Jian Hua Dong, Kun Yun Qiu, Yen Wel // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1607.
- Ging-Ho Hsieh, Wen Jang Kuo, Yuan-Pin Huang, Ru-Jong Jeng // Polymer. 2000. V. 41. № 8. P. 2813.
- Feng Yang, Yuchun Ou, Zhongzhen Yu. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. P. 355.
- Hou Z., Yu S.H., Wang C.U., Li X.G., Zhu Y.R., Chen Z.Y. // Chem. Commun. 1999. № 13. P. 1229.
- Хватова Т.П., Сафоненко Е.Д., Климанова Л.Б., Фирсов Ю.И. Сшивание полиолефинов органосилианами. Обзор НИИТЭХим. М., 1980.
- Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкые каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия, 1975.
- Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров М.: Химия, 1991.
- Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980.

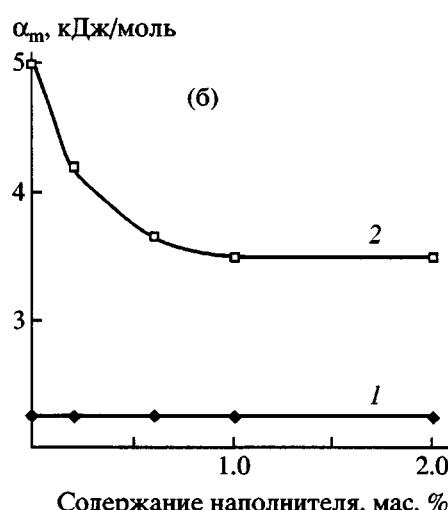
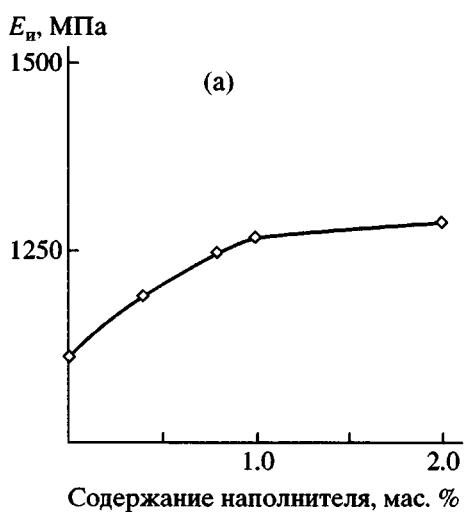


Рис. 6. Зависимости модуля упругости при изгибе  $E_u$  (а) и ударной вязкости по Шарпи  $\alpha_{\text{Ш}}$  (б) нанокомпозитов ПП с продуктами гидролиза ТМС от содержания наполнителя.  $T = -20$  (1) и  $23^{\circ}\text{C}$  (2).

## Preparation of Nanocomposites by Alkoxy silane Hydrolysis in a Polypropylene Matrix

S. S. Ivanchev\*, A. M. Mesh\*, N. Reichelt\*\*, S. Ya. Khaikin\*,  
A. Hesse\*\*, and S. V. Myakin\*

\*Boreskov Institute of Catalysis, St. Petersburg Branch, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia

\*\*Borealis AG, St-Peter-Straße, 25, A-4012, Linz, Austria

**Abstract**—Conditions for the formation of 20–100-nm silica or siloxane particles in PP by the hydrolysis of alkylsilanes of different structures directly in a polymer matrix were determined. It was shown that the process can be performed both in a granulated PP and during its melt extrusion. Under certain processing conditions, the resulting nanocomposites were found to exhibit higher stiffness, impact strength, and transparency as compared to the initial PP. This improvement of the material properties is due to the structuring effect of nanoparticles formed by hydrolysis.