

УДК 541.64:546.28

## СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ МЕТОДОМ ИНТЕРКАЛЯЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ<sup>1</sup>

© 2004 г. Н. Ю. Ковалева\*, П. Н. Бревнов\*, В. Г. Гринев\*, С. П. Кузнецов\*\*,  
И. В. Позднякова\*\*, С. Н. Чвалун\*\*\*, Е. А. Синевич\*\*\*, Л. А. Новокшонова\*

\* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косягина, 4

. \*\*Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 53

\*\*\* Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 28.08.2003 г.  
Принята в печать 02.02.2004 г.

Для получения нанокомпозитов на основе ПЭ и монтмориллонита использовали традиционные катализаторы Циглера–Натта и гомогенные металлоценовые катализаторы, а также три марки монтмориллонита: немодифицированный и модифицированный двумя различными модификаторами. Показано влияние типа монтмориллонита и способа его активации различными металлоорганическими катализаторами на степень эксфолиации частиц монтмориллонита. Предложен метод получения нанокомпозитов путем интеркаляции катализатора в межслойное пространство частиц монтмориллонита с последующей полимеризацией мономера и эксфолиацией частиц монтмориллонита под действием образующегося полимера. Структуру полученных композитов изучали методами РСА, рассеяния очень холодных нейтронов и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что даже при небольшом содержании эксфолированного монтмориллонита значительно повышается модуль упругости и резко улучшаются барьерные свойства нанокомпозитов по сравнению с ненаполненным ПЭ.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес вызывает создание полимер-силикатных нанокомпозитов из-за значительного улучшения их физических и механических свойств по сравнению с чистым полимером и традиционными дисперсно наполненными композитами [1–3]. При этом содержание наполнителя в материале составляет всего несколько процентов (не более 10), что мало отражается на плотности материала и его перерабатываемости. Однако для того, чтобы полностью реализовать такое улучшение, необходимо достичь равномерного распределения наночастиц силиката в полимерной матрице. Для создания таких материалов используют способность слоистых силикатов к интеркаляции (внедрению)

многих мономеров и полимеров в межслоевое пространство их частиц с последующим расслоением (эксфолиацией) частиц наполнителя на монослои толщиной ~1 нм, диспергированные в полимерной матрице (эксфолированные системы) [4].

Наиболее часто используемый путь получения полимер-силикатных нанокомпозитов – механическое смешение компонентов в расплаве полимера. При этом достигается интеркаляция частиц слоистого силиката полимером (интеркалированные системы), и только часть частиц эксфолиирует на единичные слои нанотолщины. В результате улучшаются физико-механические характеристики, например, для ПС-, ПЭО-, ПП- композиций [5–8]. Для получения этим методом полиолефиновых композитов проводят модификацию наполнителя малеиновым ангидридом [9] или модификацию полимера сополимеризацией с полярным сомономером [6, 7, 10], чтобы улучшить совместимость со слоистым силикатом. Используемые полиолефины имеют достаточно низкую

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32761а).

E-mail: kovaleva@chph.ras.ru (Ковалева Наталья Юрьевна).

**Таблица 1. Характеристики использованного монтмориллонита (средний размер частиц в исходном ММТ 8 мкм)**

Марка ММТ	Органический модификатор*	Содержание модификатора, мас. %	Межплоскостное расстояние, Å
CNa	-	0	11.7
C30A	MeT(EtOH) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	32	19.2
C20A	Me <sub>2</sub> (HT) <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	38	24.6

\* Т – смесь длинноцепных алкилов (C<sub>18</sub> – 65%, C<sub>16</sub> – 30%, C<sub>14</sub> – 5%).

ММ [7], так как высокая вязкость расплава делает затруднительным использование высокомолекулярных полимеров.

Другой метод получения нанонаполненных полимеров – прямой синтез материала путем интеркаляционной полимеризации, т.е. путем синтеза (образования) матричного полимера непосредственно в межслойном пространстве частиц силиката. Метод дает действительно эксфолиированные системы, что сопровождается принципиальным изменением физических и механических свойств. Например, модуль упругости, прочность, теплостойкость, барьерные свойства композиций найлон-6 с монтмориллонитом увеличиваются в 2 раза по сравнению с чистым полимером [1, 2]. Именно интеркаляционная полимеризация представляет эффективным методом для получения эксфолиированных систем на основе высокомолекулярных полиолефиновых матриц и слоистых силикатов. Метод позволяет синтезировать нанонаполненные материалы на основе полиолефинов самой разной природы и ММ, вплоть до сверхвысокомолекулярных. Такой подход был использован в ряде работ для создания нанокомпозитов на основе ПЭ [11, 12], олигомерного ПП [13] и слоистых силикатов разного типа.

В настоящей работе предложен способ получения нанокомпозитов на основе ПЭ и монтмориллонита (ММТ) методом интеркаляционной полимеризации. Исследовано влияние типа ММТ, природы катализатора и способа активации ММТ катализатором на степень эксфолиации частиц силиката и соответственно на физико-механические и барьерные свойства образующихся ПЭ-композиций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали три типа ММТ фирмы “Southern Clay Products”: немодифицированный (CNa) и модифицированный двумя разными интеркалянтами (C20A и C30A). Их характеристики, включая межплоскостное расстояние в частицах, представлены в табл. 1.

Катализаторами служили VCl<sub>4</sub> марки ТУ 48-05-50-71, который перегоняли в вакууме при 40°C, и Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, а также сокатализаторы MAO, AlMe<sub>3</sub>, Al(i-Bu)<sub>3</sub> (“Aldrich Co”). Толуол (“Aldrich Co”) перед употреблением выдерживали над молекулярными ситами и перегоняли над натриевой проволокой в атмосфере аргона. Этилен был полимеризационной степени чистоты.

Для синтеза композиций ПЭ и ММТ применяли два метода. Согласно первому методу, использовали способность модифицированного ММТ к диспергированию на единичные слои в среде толуола. В стеклянный термостатируемый реактор, снабженный электромагнитной мешалкой, помещали 0.4 г ММТ, вакуумировали в течение 1 ч при комнатной температуре и диспергировали в толуоле, после чего подавали MAO или Al(i-Bu)<sub>3</sub>, комплекс Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MAO или VCl<sub>4</sub> + Al(i-Bu)<sub>3</sub>. Последующую полимеризацию этилена проводили при температуре 40°C и концентрации этилена в толуоле 0.032 моль/л. Концентрация соединения циркония составляла 10<sup>-5</sup> моль/л при мольном отношении [Al]:[Zr] = 1000–1500, [VCl<sub>4</sub>] = 10<sup>-3</sup> моль/л. Синтез полимера останавливали прибавлением раствора HCl в этаноле (5 мас.% HCl). Полученный полимерный продукт отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме при 60°C.

Согласно второму методу, предварительно дегидратированный ММТ обрабатывали алюмоорганическими соединениями AlMe<sub>3</sub> или Al(i-Bu)<sub>3</sub> и затем VCl<sub>4</sub>. Количество хемосорбирующегося алюмоорганического соединения и VCl<sub>4</sub> определяли адсорбционным методом. ММТ с нанесенным катализатором в атмосфере аргона помещали в реактор и проводили полимеризацию этилена при температуре 20°C и давлении мономера 50 кПа.

Чистый матричный ПЭ для сравнения его физико-механических свойств со свойствами синте-

**Таблица 2.** Полимеризация этилена по методу I в присутствии модифицированного ММТ, диспергированного в толуоле

Опыт, №	Катализатор	[Mt], моль/л	Мольное отношение Al : Mt	Активность, кг ПЭ/моль Mt ч атм
1	Коллоидно-дисперсный C20A/Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> /VCl <sub>4</sub> + Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup>	4.5	5.5
2	C30A/MAO/Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> + MAO	10 <sup>-5</sup>	1000	300
3	C20A/Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> /Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> + MAO	10 <sup>-5</sup>	1500	60
4	Гомогенный Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> + MAO	10 <sup>-5</sup>	1000	1000

зированных композитов получали отмыкой композитов плавиковой кислотой.

Структурные исследования синтезированных композитов проводили с помощью метода рентгеновской дифракции в малых углах на камере KPM-1, CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр. Использовали образцы в виде порошков, помещенных в тонкие стеклянные капилляры, прессованных таблеток и пленок. Полученные данные нормировали с учетом концентрации ММТ и коэффициентов ослабления. Степень эксфолиации оценивали по отношению площадей межслоевых (001) рефлексов соответствующих композитам ПЭ–ММТ и исходному ММТ.

Для исследования композитов ПЭ с ММТ применяли также метод рассеяния очень холодных нейтронов (ОНХ). Рассеивающими объектами для этого метода являются частицы со средним размером 2.5–50 нм. Метод позволяет оценить средний размер рассеивающих частиц и их долю по отношению к содержащемуся в полимерной матрице ММТ. Исследования проводили на времепролетном спектрометре ОНХ [14]. Полное сечение рассеяния ОНХ на неоднородностях рассеивающей плотности  $Nb$  ( $N$  – число ядер в единице объема,  $b$  – амплитуда когерентного рассеяния нейтрона данным ядром) определяется корреляционной функцией неоднородности  $K(r)$ , зависящей от формы неоднородности. Строго говоря, если в точке 0 (внутри частицы) рассеивающая плотность равна  $Nb$ , то  $K(r)$  – вероятность того, что на расстоянии  $r$  рассеивающая плотность также будет равна  $Nb$ . Ясно, что  $K(r) = 0$  при  $r > l_{\max}$ , где  $l_{\max}$  – максимальное расстояние (максимальная хорда) между двумя точками внутри частицы.

Определяемая в эксперименте корреляционная длина (средний размер)  $l = [K(0)]^{-1} \int K(r) dr$  (интегрирование от нуля до бесконечности) [15].

Микрофотографии получали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100B при ускоряющем напряжении 80 кВ. Срез композита толщиной 70 нм готовили на ультрамикротоме LKB-III из образца, полученного методом горячего прессования.

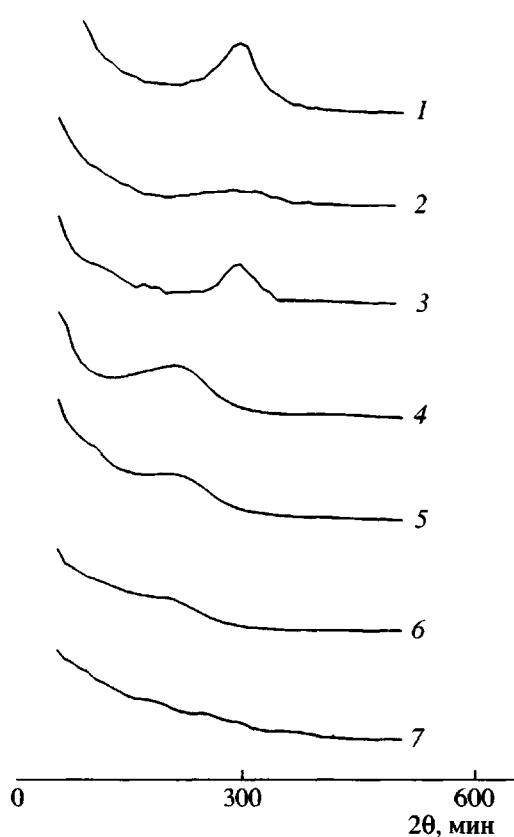
Молекулярно-massовые характеристики полимеров измеряли на гель-хроматографе "Waters 150C" в *o*-дихлорбензоле при 140°C.

Деформационно-прочностные свойства композитов определяли в режиме одноосного растяжения образцов на испытательной машине "JJ Instruments T5K" при комнатной температуре и скорости деформации 50 мм/мин. Образцы для испытаний вырезали в виде двусторонних лопаток (ГОСТ 11262, ASTM D 638) из пластин толщиной 0.5 мм, изготовленных методом горячего прессования при 160°C и давлении 10 МПа. За результат испытаний принимали средне-арифметическое результатов пяти-шести параллельных измерений.

Газопроницаемость образцов по N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> определяли на барической установке [16] при давлении 1–2 МПа и температуре 20–22°C. Образцы композитов толщиной 70–80 мкм получали прессованием при 185°C и  $p = 30$  МПа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты синтеза композиций ПЭ по методу I, представлены в табл. 2. Существенное снижение активности гомогенного катализатора на основе Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (опыт 4) в присутствии модифицированных ММТ (опыты 2 и 3), по-видимому, свя-



**Рис. 1.** Дифрактограммы рентгеновского рассеяния образцов: 1 – исходный ММТ C30A; 2, 5, 6 – ПЭ-композиты, синтезированные по методу 1; 3, 7 – ПЭ-композиты, синтезированные по методу 2; 4 – исходный ММТ C20A. Катализаторы: 2 – C30A/MAO/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MAO; 3 – C30A/AlMe<sub>3</sub>/VCl<sub>4</sub>/Al(i-Bu)<sub>3</sub>; 5 – C20A/VCl<sub>4</sub> + Al(i-Bu)<sub>3</sub>; 6 – C20A/Al(i-Bu)<sub>3</sub>/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MAO; 7 – C20A/AlMe<sub>3</sub>/VCl<sub>4</sub>/Al(i-Bu)<sub>3</sub>. Содержание ММТ в композитах 5.5 (2), 2.0 (3), 30.0 (5), 2.0 (6) и 1.0 об. % (7).

зано с наличием в системе значительного количества катионов аммония модификатора ММТ.

Рентгеновские дифрактограммы для приведенных в табл. 2 образцов представлены на рис. 1

(кривые 2, 5, 6). Для сравнения приведены дифрактограммы для обоих исходных ММТ (кривые 1, 4). Наличие и положение рефлекса на дифрактограмме характеризуют расстояние между слоями в частицах ММТ. Исчезновение этого рефлекса означает разрушение слоистой структуры частиц ММТ в синтезируемых полимерных композитах с образованием единичных слоев нанотолщины. Видно, что в образце, полученном на коллоидно-дисперсной каталитической системе VCl<sub>4</sub>-Al(i-Bu)<sub>3</sub> (опыт 1), эксфолиация частиц ММТ происходит в наименьшей степени (кривая 5). В то же время для образцов, полученных с использованием гомогенных катализаторов (опыты 2 и 3), интенсивность пиков рентгеновского рассеяния существенно ниже, чем для исходных ММТ (кривые 2, 6). Это означает, что значительная часть ММТ находится в эксфолиированном состоянии, причем степень эксфолиации выше при использовании ММТ C20A, который модифицирован более органофильным интеркалянтом и лучше диспергируется в толуоле.

В табл. 3 представлены результаты синтеза композиций ПЭ и ММТ, активированного путем нанесения компонентов катализатора – сначала AlMe<sub>3</sub>, затем VCl<sub>4</sub> и Al(i-Bu)<sub>3</sub> (метод 2). Видно, что в исследованных образцах образуются комплексы разного состава. Наименьшее количество ванадия по отношению к поверхностному AlMe<sub>3</sub> закрепляется при формировании каталитического комплекса на поверхности C30A (опыт 2). Вероятно, это связано с тем, что органический модификатор (интеркалянт), имеющийся в C30A, содержит этианольные группы (табл. 1), в результате взаимодействия с которыми AlMe<sub>3</sub> теряет практически все метильные группы и способность фиксировать соединение ванадия на поверхности. Интересно, что количество хемосорбированного VCl<sub>4</sub> и активность в полимеризации этилена в случае металлокомплекса (опыт 2) и

**Таблица 3.** Полимеризация этилена по методу 2 на модифицированном ММТ, активированном нанесенным катализатором

Опыт, №	Катализатор	Количество хемосорбированного AlMe <sub>3</sub> , ммоль/г	Количество хемосорбированного VCl <sub>4</sub> , ммоль/г	Al : V		Активность, кг ПЭ/моль V ч атм
				в комп- лексе	в полиме- ризации	
1	CNa <sup>+</sup> /AlMe <sub>3</sub> /VCl <sub>4</sub> + Al(i-Bu) <sub>3</sub>	0.102	0.135	0.76	1.53	38.3
2	C30A/AlMe <sub>3</sub> /VCl <sub>4</sub> + Al(i-Bu) <sub>3</sub>	0.840	0.132	6.36	1.0	49.6
3	C20A/AlMe <sub>3</sub> /VCl <sub>4</sub> + Al(i-Bu) <sub>3</sub>	1.280	1.150	1.11	1.40	15.6

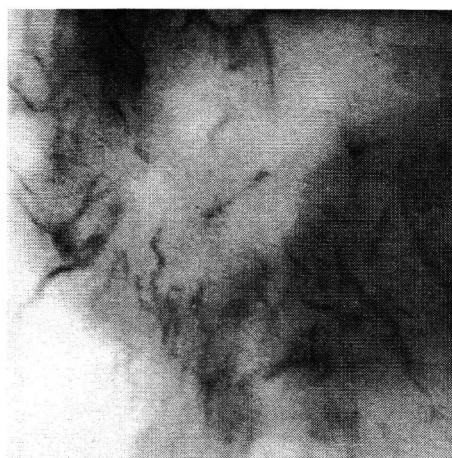
металлокомплекса, нанесенного на ММТ, не содержащего интеркалянт (опыт 1), близки. Можно предположить, что образование активных центров полимеризации происходит в обоих случаях только на поверхности частиц ММТ. Значительное увеличение количества сорбированного хлорида ванадия в опыте 3 показывает, что при использовании в качестве интеркалянта органического амина, не содержащего этианольных групп (табл. 1, С30А), сорбция катализатора происходит не только на поверхности частиц ММТ, но и в межслоевом пространстве частиц С30А.

Для катализитических систем 1 и 2 методом малоуглового рентгеновского рассеяния показано, что и нанесение металлоорганического катализатора и последующая полимеризация этилена вплоть до содержания ПЭ в композите 95% не приводит к увеличению межплоскостного расстояния в частицах ММТ, поскольку катализитические активные центры полимеризации находятся только на внешней поверхности частиц, где и образуется полимер. Соответствующие данные для композита ПЭ, полученного с использованием С30А/AlMe<sub>3</sub>/VCl<sub>4</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> (опыт 2), также приведены на рис. 1 (кривая 3).

Хорошие результаты достигнуты при использовании ММТ марки С20А с интеркалированным в межслоевое пространство ванадиевым катализатором (табл. 3, опыт 3). На рентгенограмме ПЭ-композита, синтезированного на этом катализаторе, пик, соответствующий среднему межплоскостному расстоянию 24.6 Å, отсутствует (рис. 1, кривая 7). Это означает, что происходит полная эксфолиация (расложение) частиц монтмориллонита на монослои толщиной 1 нм под действием ПЭ, образующегося в процессе полимеризации в межслойном пространстве частиц слоистого наполнителя, т. е. получается нанокомпозит.

На рис. 2 приведена микрофотография такого нанокомпозита, сделанная с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Темные линии на фотографии соответствуют единичным слоям ММТ, распределенным в ПЭ-матрице. Видно, что в образце отсутствует какая-либо ориентация слоев ММТ в матрице прессованных образцов композита. При этом эксфолиированные частицы ММТ имеют очень большое характеристическое отношение (продольный размер/толщина).

Композиты, полученные на разных катализитических системах, были исследованы также методом рассеяния очень холодных нейtronов. Метод



**Рис. 2.** Микрофотография ПЭ-композита с содержанием ММТ 1 об.%, синтезированного по методу 2 с катализатором С20А/AlMe<sub>3</sub>/VCl<sub>4</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> (просвечивающий электронный микроскоп, ×120000).

позволяет оценить содержание (долю) рассеивающих частиц и их средний размер. Из табл. 4 видно, что для композита, полученного с использованием С20А/VCl<sub>4</sub> + Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> (табл. 2, опыт 1) лишь 20% частиц ММТ имеют средний размер не более 8–12 нм. Для композитов, синтезированных с С30А/MAO/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MAO (табл. 2, опыт 2), С20А/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MAO (табл. 2, опыт 3), СNa/AlMe<sub>3</sub>/VCl<sub>4</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> (табл. 3, опыт 1), С30А/AlMe<sub>3</sub>/VCl<sub>4</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> (табл. 3, опыт 2) доля частиц указанного размера составляет 40–50%. Таким образом, комплексный анализ данных малоуглового рентгеновского рассеяния и рассеяния ОХН позволяет сделать следующий вывод: в результате полимеризации происходит частичное расслоение частиц исходного ММТ

**Таблица 4.** Результаты исследований полученных композиций методом рассеяния ОХН

Опыт, №	Содержание ММТ в композите, об. %	Данные метода ОХН	
		средний размер рассеивающих частиц ММТ, нм	объемная доля, %
1*	12.0	11.9	20
2*	2.0	9.4	40
3*	5.5	8.0	50
1**	4.0	10.6	38
2**	2.0	12.6	38
3**	1.0	13.3	86

\* Из табл. 2 и \*\* 3.

**Таблица 5.** Деформационно-прочностные свойства некоторых композиций\* на основе ММТ и ПЭ с  $M_w = 7 \times 10^5$  и  $M_w/M_n = 7$

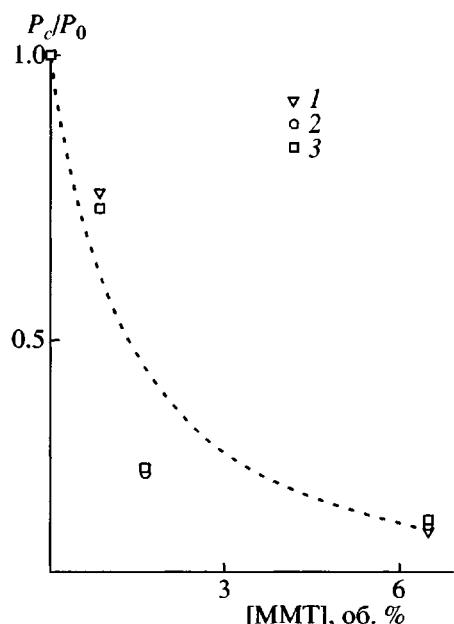
Марка ММТ	Наполнение, мас. %	Модуль упругости, МПа	Напряжение при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
-	0	$510 \pm 11$	$41 \pm 6$	$370 \pm 37$
CNa	10	$610 \pm 49$	$35 \pm 4$	$300 \pm 37$
C30A	4	$600 \pm 10$	$34 \pm 6$	$290 \pm 62$
C20A	3	$680 \pm 55$	$34 \pm 11$	$330 \pm 108$

\* Композиции получены на ванадиевых катализаторах по методу 2.

**Таблица 6.** Газопроницаемость  $P$  и коэффициенты селективности нанокомпозитов с различным содержанием ММТ

Содержание ММТ, об. %	$P \times 10^{14} \text{ см}^3 \text{ см}/\text{см}^2 \text{ с Па}$			$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
0	8	26.2	107.6	3.28
0.8	6.1	19.2	78.8	3.15
1.6	2.2	7.1	29.6	3.22
6.5	1.32	4.6	20.3	3.52

на единичные слои или на пачки толщиной в несколько нанометров, причем внутри пачек межплоскостное расстояние такое же, как и в исходном ММТ.



**Рис. 3.** Влияние концентрации ММТ на относительную проницаемость нанокомпозита по N<sub>2</sub> (1), O<sub>2</sub> (2) и CO<sub>2</sub> (3).  $P_c$  и  $P_0$  – проницаемость композита и исходного ПЭ соответственно. Штриховая кривая – теоретическая зависимость [3] для пластинчатых наночастиц с поперечным сечением  $10 \times 1500 \text{ \AA}$ .

Полной эксфолиации, по РСА, удалось достичь в нанокомпозите, полученном на C20A/AlMe<sub>3</sub>/VCl<sub>4</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> (табл. 3, опыт 3). При этом доля рассеивающих частиц составляет 86%. В то же время отсутствие брэгговского срыва на зависимости полного сечения от длины волны ОХН свидетельствует об отсутствии упорядоченных структур с межплоскостным расстоянием в диапазоне 2.5–50 нм.

Механические свойства некоторых композиций, полученных на ванадиевых катализаторах по методу 2, представлены в табл. 5. ПЭ в синтезированных композициях имеет  $M_w = 7 \times 10^5$  и коэффициент полидисперсности  $M_w/M_n \sim 7$ . Образец с максимальной степенью эксфолиации имеет модуль упругости на 33% выше по сравнению с чистым ПЭ той же ММ. Также прослеживается увеличение модуля упругости с ростом степени эксфолиации.

Для оценки барьерных свойств нанонаполненных ПЭ-композитов, синтезированных с C20A/AlMe<sub>3</sub>/VCl<sub>4</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> (табл. 3, опыт 3), была измерена их газопроницаемость. Коэффициенты проницаемости  $P$  по N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> для пленок нанокомпозитов с различным содержанием ММТ представлены в табл. 6. Видно, что для всех трех газов проницаемость понижается с увеличением содержания наполнителя. При этом наиболее резкое уменьшение проницаемости наблюдается при малом наполнении (~ до 2 об. %).

По-видимому, такое понижение газопроницаемости типично для нанокомпозитов, содержащих большое количество анизотропных частиц – тонких пластинок с высоким характеристическим отношением [3]. Полученные значения отношений проницаемостей композитов и ненаполненного полимера  $P_c/P_0$  согласуются с теоретической зависимостью [3] (рис. 3). Кроме того, коэффициенты селективности композитов практически не изменяются по сравнению с ненаполненным ПЭ. Все это показывает, что улучшение барьерных свойств связано не с изменением полимерной матрицы, а со значительным увеличением извилистости пути молекул газа при диффузии через пленку композита, содержащую пластинчатые наночастицы ММТ.

Авторы выражают благодарность фирме "Haldor Topsoe A/S" за финансовую поддержку.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Polym. Sci. A. 1993. V. 31. № 7. P. 1755.
2. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 7. P. 1259.
3. Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Polym. Sci. A. 1993. V. 31. № 10. P. 2493.
4. Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E. P. // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 7. P. 1017.
5. Sikka M., Cerini L.N., Ghosh S.S., Winey K.I. // J. Polym. Sci. B. 1996. V. 34. № 8. P. 1443.
6. Manias E., Touney A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C. // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 10. P. 3516.
7. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 20. P. 6333.
8. Vaia R.A., Sauer B.B., Tse O.K., Giannelis E.P. // J. Polym. Sci. B. 1997. V. 35. № 1. P. 59.
9. Tjong S.C., Meng Y., Hay A.S. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 1. P. 44.
10. Wang K.H., Chung I.J., Jang M.C., Keum J.K., Song H.H. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5529.
11. Bergman J.S., Chen H., Giannelis E.P., Thomas M.G., Coates G.W. // Chem. Commun. 1999. № 21. P. 2179.
12. Alexsandre M., Dubois P., Sun T., Garces M., Jérôme R. // Polymer. 2002. V. 43. № 8. P. 2123.
13. Tudor J., Willington L., O'Hare D., Royan B. // Chem. Commun. 1996. № 17. P. 2031.
14. Гринев В.Г., Кузнецов С.П., Мешков И.В., Оптов В.А., Перекрестенко А.Д., Распопов Л.Н., Шелагин А.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 179.
15. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. С. 40.
16. Синевич Е.А., Аржаков М.С., Быкова И.С., Крыкин М.А., Шитов Н.А., Тимашов С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 123.

### Synthesis of Polyethylene–Layered Silicate Nanocomposites by Intercalation Polymerization

N. Yu. Kovaleva\*, P. N. Brevnov\*, V. G. Grinev\*, S. P. Kuznetsov\*\*, I. V. Pozdnyakova\*\*, S. N. Chvalun\*\*\*, E. A. Sinevich\*\*\*, and L. A. Novokshonova\*

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

\*\*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 53, Moscow, 119991 Russia

\*\*\*Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

**Abstract**—Nanocomposites based on PE and montmorillonite were prepared using traditional Ziegler–Natta catalysts, homogeneous metallocene catalysts, and montmorillonites of three types: nonmodified and modified by two different modifiers. It was shown that the type of montmorillonite and the method of its activation by various organometallic catalysts affect the degree of exfoliation of montmorillonite particles. The method of preparing nanocomposites was proposed which includes intercalation of a catalyst into the interlayer spacing of montmorillonite particles with subsequent polymerization of the monomer and exfoliation of montmorillonite particles under the action of the polymer being formed. The structure of the as-prepared nanocomposites was studied by X-ray diffraction, very cold neutron scattering, and transmission electron microscopy. It was found that even though the content of the exfoliated montmorillonite is small, the elastic modulus of nanocomposites and their gas barrier behavior are dramatically improved compared to the unfilled PE.