

Влияние силанизации диоксида титана на свойства полимерных концентратов The effect of silanization of titanium dioxide on the properties of polymer masterbatches

Д.А. КАПЛИЧЕНКО, Д.А. ДЕ ВЕККИ

D.A. KAPLICHENKO, D.A. DE VEKKI

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia
kaplichenkoda@gmail.com

Исследованы модификация поверхности диоксида титана октилтриэтоксисиланом и олигомерным короткоцепочечным алкилфункциональным силаном Dynasylan 9896 и влияние силанизации на свойства белых полимерных концентратов. Показаны возрастание разбеливающей способности и гидрофобных свойств поверхности TiO_2 при силанизации, снижение количества агломератов и улучшение ПТР полимерных концентратов на основе модифицированного TiO_2 .

Ключевые слова: диоксид титана, силан, полимерный концентрат, силанизация, модификация поверхности

The modification of titanium dioxide surface with octyltriethoxysilane and oligomeric short-chain alkylfunctional silane Dynasylan 9896 was studied. The effect of silanization on the properties of white masterbatches was investigated. An increase in the bleaching power and hydrophobic properties of the TiO_2 surface by silanization, a decrease in the amount of agglomerates and an improvement in the MFI of masterbatches based on modified TiO_2 were shown.

Keywords: titanium dioxide, silane, masterbatche, silanization, surface, modification

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-45-48

Введение

Диоксид титана – самый распространенный белый пигмент, мировой объем производства которого составляет около 60% от объема всех пигментов [1] и более 69% неорганических пигментов (в 2024 г. порядка 7,2 млн тонн) [2]. Благодаря своей белизне, укрывистости и ряду других свойств он является незаменимым компонентом в производстве полимерных композиционных материалов и полимерных концентратов. Однако в некоторых случаях из-за недостаточного диспергирования TiO_2 может ухудшать физико-механические показатели полимерного композиционного материала [3–5], снижать адгезию полимерных покрытий и ускорять коррозию субстрата [6], что можно нивелировать путем модификации поверхности TiO_2 специальными добавками. Применение органических соединений (воски, стеараты металлов и др.), обеспечивающих физическое связывание между дисперсной фазой и дисперсионной средой, облегчает процесс введения пигментов и наполнителей в полимер, их диспергирование в расплаве полимера [7, 8], но из-за низкой энергии взаимодействия пигмент–модификатор–полимер физико-механические характеристики конечного композита недостаточные. Бифункциональные соединения, известные как промотеры адгезии или связывающие агенты (coupling agent), образуют химическую и, следовательно, более прочную связь между компонентами рецептуры. К их числу относятся кремнийорганические соединения [7–10], олигомеры или сополимеры с привитым малеиновым ангидридом (grafted-MA) [7], металлоорганические комплексы на основе «неалкокси» титанатов и цирконатов, органотитанаты и органоцирконаты [7–9, 11].

Диоксид титана вследствие своей гидрофильности плохо смачивается гидрофобными органическими полимерами; для повышения эффективности диспергирования и обеспечения хорошей адгезии между пигментом и полимером при производстве TiO_2 его поверхность обрабатывают связывающими агентами (специальные марки TiO_2), что существенно увеличивает его конечную стоимость (примерно 2,5 евро/кг). Поэтому целесообразно изучить модификацию поверхности гидрофильного TiO_2 общего назначения силанами в едином цикле производства белых концентратов и оценить ее влияние на некоторые важные качественные показатели TiO_2 и белых концентратов. В качестве органофункциональных силанов были выбраны октилтриэтоксисилан и олигомерный короткоцепочечный алкилфункциональный силан Dynasylan 9896

(Evonik Industries AG, Германия) как самые распространенные модификаторы неорганических пигментов и наполнителей [2, 12–14].

Экспериментальная часть

Белизну и желтизну таблеток TiO_2 и пластин определяли по ГОСТ 16873–92 и ASTM E313-96 на спектрофотометре KONIKA MINOLTA CM 3600d (Konica Minolta Sensing, Inc., Япония); источник света D65 с исключением зеркальной составляющей.

Разбеливающую способность определяли инструментальным методом по ГОСТ 9529–80 на спектрофотометре KONIKA MINOLTA модель CM 3600d относительно контрольного образца диоксида титана с установленными показателями разбеливающей способности; источник света D65 с учетом зеркальной составляющей.

Укрывистость анализировали по ГОСТ 8784–76. Брали 3 г пигмента и 3,3 см³ натуральной льняной олифы, краску готовили на автоматической машине МАПП-1 (ООО «МАПП», Россия) по ГОСТ 16873–92.

Краевой угол смачивания определяли на приборе KRUS DSA 25 (KRÜSS GMBH, Германия) для запрессованного в таблетку диоксида титана. Прессование осуществляли по ГОСТ 16873–92.

Показатель текучести расплава (ПТР) концентрата измеряли по ГОСТ 11645–73 на пластометре TWEL Vindex (Rycobel Group, Бельгия) при 190°C, нагрузка 2,16 кг, капилляр длиной 8,000±0,025 мм, с внутренним диаметром капилляра 2,095±0,005 мм.

Количество и размеры агломератов пигмента (0,2 мм и более) в 10 г пленки (80% масс. ПЭВД и 20 масс.% концентрата) определяли на световом столе; толщина пленки 50 мкм.

Оптическую плотность пленки анализировали на спектрофотометре KONIKA MINOLTA CM 3600d, толщина пленки 50 мкм. Пленки для исследований изготавливали экструзией с раздувом на пленочном экструдере KML-35 (Kang Chyau Industry Co., Ltd, Китай) состав: 95 масс.% ПЭВД и 5 масс.% концентрата.

Показатель «фильтр-тест» измеряли на установке Labtech MP030 (Labtech Engineering, Таиланд); по DIN EN 13900-5; 500 г смеси (95 масс.% ПЭВД и 5 масс.% концентрата), размер ячейки фильтрующей сетки 15 мкм.

Пластины для исследований размером 50×70×2 мм; состав: 98 масс.% ПЭВД и 2 масс.% концентрата, изготавливали на термопластавтомате CHEN HSONG Minijet mj35 (Китай). Условия литья под давлением: температура расплава 185°C, давление литья 3 бар, время цикла 7,2 с.

В опытах использовали:

- диоксид титана TiO_x-220 (ТУ 2321-001-17547702-2014) фирмы ООО «Титановые Инвестиции» (Россия), произведенный по сульфатной технологии, рутильной формы не менее 97%, поверхностная обработка SiO₂ и Al₂O₃ (содержание TiO₂ – 93%), органическая поверхностная обработка отсутствует;
- линейный полиэтилен низкой плотности марки LLDPE M500026 фирмы Saudi Basic Industries Corporation (Саудовская Аравия) в форме порошка, ПТР 50 г/10 мин, плотность 926 кг/м³;
- октилтриэтоксисилан DynasylanOcteo (чистота 98%, CAS 2943-75-1) и олигомерный короткоцепочечный алкилфункциональный силан Dynasylan 9896 ($\eta = 58$ мПа·с) фирмы Evonik Industries AG (Германия);
- термостабилизаторы Songnox 1076 (CAS 2082-79-3) и Songnox 1680 (CAS 31570-04-4) фирмы Songwon Industrial Co. Ltd. (Корея);
- полиэтилен высокого давления ПЭВД 15813-020 (ГОСТ 16337-2022, Россия), ПТР 2 г/10 мин, плотность 919 кг/м³;
- натуральная льняная олифа (ГОСТ 7931-76, сорт высший, Россия);
- ультрамарин Lapis Lazuli TLK 463 (Китай).

Поверхностную модификацию диоксида титана пигментного TiO_x-220 (ТУ 2321-001-17547702-2014, ООО «Титановые Инвестиции», Россия) и получение образцов полимерных концентратов проводили в едином производственном цикле (рис. 1) при содержании силианов 0,5, 1,0 и 1,5 масс.%. Силанизацию осуществляли в смесителе Avalong CL-FC10 (Avalong Technology CO., LTD, Тайвань) методом распыления (форсунка 300 мкм) при 80°C, 5–8 мин при скорости вращения мешалки 50 об/мин, затем 30 мин при скорости вращения мешалки 10 об/мин.

Полимерные концентраты диоксида титана изготавливали на лабораторном двухшнековом экструдере LTE 20/40 (Labtech Engineering Co., Ltd); температура расплава 180°C, производительность 5 кг/ч, скорость вращения шнеков 550 об/мин. Рецепт белого концентрата: TiO_x-220 – 70 масс.%, LLDPE – 29,7 масс.%; термостабилизаторы: Songnox 1680 (вторичный антиоксидант) – 0,2 масс.%, Songnox 1076 (первичный антиоксидант) – 0,1 масс.%.

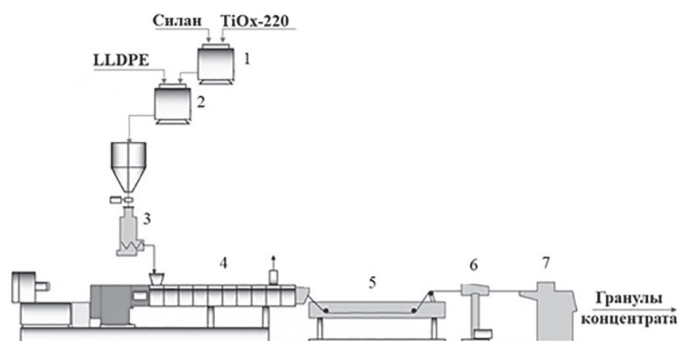


Рис. 1. Схема производства белого концентрата: 1, 2 – смесители; 3 – дозатор; 4 – двухшнековый экструдер; 5 – ванна водяного охлаждения; 6 – сушилка; 7 – гранулятор.

Результаты и их обсуждение

Поверхностная модификация (силанизация) TiO_x-220.

На сегодня существует несколько вариантов обработки поверхности TiO₂ силианами. Традиционный способ – взаимодействие диоксида титана, обработанного оксидами Si, Zr и Al, с водной или водно-спиртовой суспензией или эмульсией силиана – является, как правило, последней стадией технологической линии получения

силанизированного TiO₂ [2, 15]. Такой вариант реализации производственного процесса обеспечивает равномерное распределение модификатора на поверхности частиц TiO₂, но требует больших затрат реагентов и дополнительного оборудования для выделения конечного продукта из суспензии или эмульсии. Кроме того, в растворах довольно сложно управлять процессом конденсации молекул силиана между собой. Альтернативный, более экономичный по сравнению с описанной выше модификацией, процесс – распыление силианов на поверхность порошка пигмента в V-образном смесителе [16], однако для его реализации требуется специфическое оборудование. В этой связи оптимальным способом модификации является обработка порошкообразного пигмента в высокоскоростных смесителях или в турбулентных камерах (при обработке распылением), применяемая для модификации карбоната кальция, диоксида титана и других пигментов и наполнителей [7, 8, 16]. Последний, так называемый «сухой» способ модификации, обладает значительным преимуществом, несмотря на сопутствующее образование летучих веществ (спиртов), т.к. при распылении взаимодействие молекул силиана с поверхностью пигмента должно пройти быстрее, чем реакция между молекулами силиана, и, следовательно, такая силанизация легче поддается контролю. Поэтому поверхностную модификацию осуществляли распылением в смесителе при 80°C в течение 5–8 мин с последующим 30-минутным выдерживанием реакционной массы для обеспечения полноты гидролиза и закрепления силианов на поверхности TiO₂.

Процесс взаимодействия октилтриэтоксисилана OcSi(OEt)₃ с поверхностью TiO₂ начинается с гидролиза этоксигрупп за счет влаги воздуха или остаточной влаги TiO₂. Для инициализации процесса применяют спиртовой или водно-спиртовой растворы, однако в большинстве случаев этого не требуется [10]. Результат гидролиза – образование одной или нескольких силанольных групп Si–OH, которые, в свою очередь, образуют водородные связи с присутствующими всегда на поверхности TiO₂ гидроксильными группами или вступают в конденсацию с силанольными группами соседних молекул силиана. Нагревание при 80–110°C или выдерживание 24 ч при температуре окружающей среды приводит к образованию ковалентных связей взамен водородных и сопровождается выделением воды, которая постепенно гидролизует остальные этоксигруппы. Пространственный силоксановый слой на поверхности TiO₂ образуется за счет конденсации с силанольными группами соседних молекул силианов, что значительно изменяет природу поверхности частиц TiO₂ и при использовании силианов с алкильными заместителями увеличивает совместимость модифицированного TiO₂ с неполярными полимерами.

В отличие от OcSi(OEt)₃, Dynasylan 9896 является короткоцепочечным алкилфункциональным силоксаном (олигомерным силианом), т.е. продуктом с «предварительно осуществленной стадией конденсации силанольных групп соседних молекул силианов», о чем свидетельствует наличие характерной полосы валентных колебаний связи Si–O–Si в спектре ИК при 1217 и 1100–1000 см⁻¹ и сигналов в спектре ²⁹Si ЯМР в области δ_{Si} 90–109 м.д. [17], характерных для атомов кремния силоксановой связи. Вследствие этого Dynasylan 9896 содержит меньше этоксигрупп в расчете на кремний, чем OcSi(OEt)₃, и может эффективнее создавать силоксановый слой на поверхности TiO₂.

Одной из основных характеристик, определяющих гидрофобные свойства силанизированного TiO₂, является краевой угол смачивания θ , который, ввиду порошкообразного состояния TiO₂, определяли для поверхности таблеток, специально полученных прес-

Таблица 1. Основные качественные показатели силанизированного TiO_x-220.

| № п/п | Силанизирующий агент | Содержание агента, масс.% | Краевой угол смачивания, град. | Белизна, у.е. | Желтизна, у.е. | Разбеливающая способность, у.е. | Укрывистость, г/м ² |
|-------|------------------------|---------------------------|--------------------------------|---------------|----------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 | – | – | 17,50 | 78,6 | 5,0 | 2050 | 12 |
| 2 | OcSi(OEt) ₃ | 0,5 | 116,80 | 81,2 | 4,6 | 2070 | 11 |
| 3 | | 1,0 | 144,13 | 81,3 | 4,6 | 2150 | 10 |
| 4 | | 1,5 | 144,14 | 81,2 | 4,6 | 2150 | 10 |
| 5 | Dynasylan 9896 | 0,5 | 110,10 | 79,2 | 4,6 | 2050 | 11 |
| 6 | | 1,0 | 133,49 | 79,5 | 4,6 | 2100 | 11 |
| 7 | | 1,5 | 133,50 | 79,5 | 4,6 | 2100 | 11 |

сованием. Краевой угол смачивания исходного TiO_2 составляет $17,50^\circ$, обработка олигомерным силоксаном приводит к его росту до $133,50^\circ$, а максимальный эффект наблюдается при использовании $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ – θ возрастает до $144,14^\circ$ (рис. 2, табл. 1). Т.е. поверхность TiO_2 после обработки силанами приобретает высокие гидрофобные свойства.

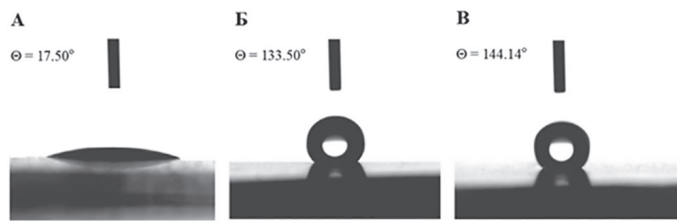


Рис. 2. Краевой угол смачивания TiO_2 до и после силанизации: А – исходный TiOx-220 , Б – TiOx-220 с 1,5% масс. Dynasylan 9896, В – TiOx-220 с 1,5% масс. октилтриэтоксисилана.

Наблюдаемое увеличение гидрофобности поверхности TiO_2 , силанизированной $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$, относительно TiO_2 с Dynasylan 9896, обусловлено различием в длине алифатического заместителя. Октилтриэтоксисилан содержит относительно длинный алифатический фрагмент (C_8), а у Dynasylan 9896 – «короткоцепочечный алкилфункциональный». В спектре ^{13}C ЯМР Dynasylan 9896 наблюдаются сигналы этоксигруппы при δ_{C} 18,2 (CH_3) и 58,0 (CH_2O) м.д. и «алкилфункционального» фрагмента при δ_{C} 14,1, 14,8, 16,4 и 18,0 м.д. [17], наиболее вероятно, являющегося пропиловым заместителем (C_3). Следовательно, отличие в длине алкила в $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ и Dynasylan 9896 приблизительно в 3 раза.

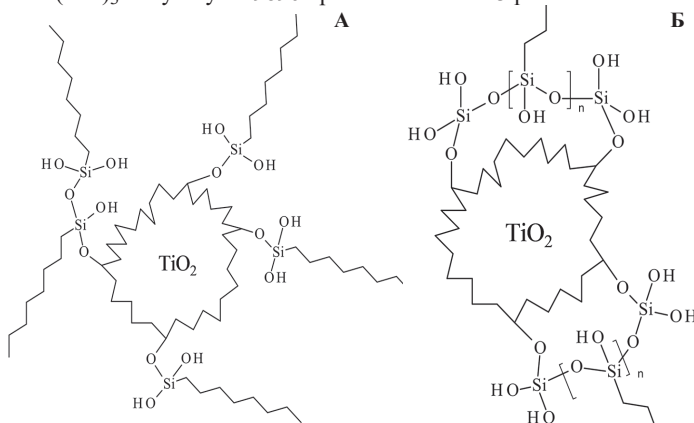


Рис. 3. Схематичное изображение силанизированных частиц TiOx-220 при модификации: А – октилтриэтоксисиланом, Б – Dynasylan 9896.

Силанизация поверхности TiO_2 , наряду с её гидрофобизацией, приводит к увеличению белизны и снижению желтизны образцов диоксида титана, запрессованных в таблетку. Максимальное увеличение показателя белизны наблюдается при использовании $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ и составляет 81,3 у.е. при содержании силана 1,0 масс.%; в случае олигомерного модификатора рост белизны несколько меньше – 79,5 у.е. (табл. 1). Уменьшение показателя желтизны происходит на 0,4 у.е. независимо от строения силанизирующего агента (табл. 1). Вероятно, наблюдаемый эффект обусловлен увеличением блеска поверхности силанизированного порошка TiO_2 , запрессованного в таблетку, в результате чего пигмент более эффективно отражает свет в области видимого спектра.

Таблица 2. Основные качественные показатели концентратов (LLDPE с 70 масс.% TiO_2), пластин (ПЭВД с 2 масс.% концентрата) и пленок (ПЭВД с 5 или 20 масс.% концентрата).

| № п/п | Силанизирующий агент | Концентрат | | Пластина | | Пленка | | Фильтр-тест, бар/г |
|-------|-----------------------------|----------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------------------------|----------------------|--------------------|
| | | Содержание агента, % масс. | ПТР, г/10 мин | Белизна, у.е. | Желтизна, у.е. | Количество агломератов, шт./10 г | Оптическая плотность | |
| 1 | – | – | 15 | 84,8 | 4,0 | 13 | 0,40 | 8,3 |
| 2 | $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ | 0,5 | 21 | 85,2 | 3,5 | 11 | 0,42 | 5,6 |
| 3 | | 1,0 | 21 | 85,4 | 3,4 | 0 | 0,45 | 3,1 |
| 4 | | 1,5 | 23 | 86,0 | 3,4 | 0 | 0,45 | 3,2 |
| 5 | | 0,5 | 20 | 84,7 | 3,4 | 4 | 0,40 | 5,0 |
| 6 | Dynasylan 9896 | 1,0 | 20 | 85,0 | 3,4 | 1 | 0,42 | 3,8 |
| 7 | | 1,5 | 22 | 85,0 | 3,4 | 0 | 0,43 | 3,8 |

Еще одним важным показателем, характеризующим белые пигменты, к числу которых относится TiO_2 , является разбеливающая способность. Модифицирование поверхности увеличивает показатель на 50–100 у.е. по сравнению с необработанным TiO_2 или обработанным 0,5 масс.% силанизирующего агента; при этом в случае $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ разбеливающая способность выше, чем при модификации Dynasylan 9896 (табл. 1). Укрывистость модифицированного TiO_2 , в свою очередь, зависит от концентрации и типа силана и улучшается на 1–2 г/м² по сравнению с немодифицированным. При этом большую эффективность модификации демонстрирует $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ (табл. 1). Модификация поверхности TiO_2 кремнийорганическими связывающими агентами облегчает процесс смачивания его поверхности, повышает эффективность диспергирования за счет стерического эффекта алкильных заместителей, расположенных перпендикулярно поверхности пигмента и препятствующих флокуляции частиц, образуя более высокодисперсные системы.

Достижение оптимального значения рассматриваемых выше показателей силанизированного распылением порошкообразного TiOx-220 наблюдается при содержании силанизирующих агентов 1,0 масс.% (табл. 1). Применение 0,5 масс.% модификатора оказывается недостаточным для достижения высоких значений разбеливающей способности, укрывистости и краевого угла смачивания, а увеличение его содержания с 1,0 до 1,5 масс.% не оказывает влияния на исследуемые показатели. Максимальная расчетная концентрация силанизирующих агентов на поверхности TiO_2 пропорциональна его удельной поверхности (14–15 м²/г [1]) и составляет 4,2–4,5 масс.% [7]. Однако для взаимодействия доступна не вся поверхность пигмента, например, из-за стерических затруднений, возникающих по мере связывания молекул силанов с поверхностью (сложнее диффундировать к активным центрам), из-за возможной агрегации частиц пигмента, из-за меньшей реальной концентрации гидроксильных групп на поверхности и т.п. факторов. Поэтому в нашем случае достаточно 1,0 масс.% силанизирующего агента для получения максимального эффекта от модификации поверхности TiOx-220 .

Исследование свойств белых концентратов

Характеристики белых концентратов с силанизированным TiO_2 определяли на основе самого распространенного и востребованного белого концентрата – линейного полиэтилена низкой плотности, содержащего 70% диоксида титана. Все исследованные концентраты с силанизированным TiOx-220 демонстрируют показатель текучести расплава выше на 25–35% по сравнению с исходным TiOx-220 . Лучший результат наблюдается при использовании 1,5 масс.% силанизирующих агентов – 22 г/10 мин для Dynasylan 9896 и 23 г/10 мин для $\text{OcSi}(\text{OEt})_3$ (табл. 2).

Возрастание ПТР концентрата при переходе от необработанного TiOx-220 к модифицированным образцам обусловлено снижением вандерваальсового взаимодействия между частицами пигмента и полимера, уменьшением внутреннего трения в системе, пластифицирующим действием кремнийорганических компонентов, облегчающим движение сегментов вблизи частиц TiO_2 , и т.п. факторами.

Применение концентратов с силанизированным TiO_2 уменьшает желтизну, увеличивает белизну пластин и оптическую плотность полиэтиленовой пленки, окрашенной 2–5 масс.% соответствующего концентрата, по сравнению с исходным TiOx-220 . Однако

изменение этих качественных показателей не столь значительно, как это имеет место в случае с ПТР.

Особую ценность представляет наблюдающееся полное отсутствие крупных агломератов TiO_2 в пленке из ПЭВД с 20 масс. % концентратов, полученных на основе силанизированного TiOx-220 , которое имеет место при использовании 1,0 и 1,5 масс. % OcSi(OEt)_3 и Dynasylan 9896 соответственно (табл. 2). Однако при низком содержании силанизирующих агентов (0,5 масс. %) количество агломератов при использовании Dynasylan 9896 существенно ниже, чем в случае OcSi(OEt)_3 (наблюдается улучшение показателя по сравнению с немодифицированным TiO_2 , в 3,2 и 1,2 раза соответственно). Вероятно, одной молекулы Dynasylan 9896 достаточно для образования мономолекулярного кремнийорганического слоя между соседними частичками внутри агрегатов, вызывающего их разрушение и препятствующего флокуляции. Связывание OcSi(OEt)_3 с поверхностью TiO_2 носит случайный характер, и достичь стерической стабилизации не удается из-за недостаточной концентрации силана внутри агрегатов (взаимодействие преимущественно происходит с наружными гидроксильными группами поверхности агрегатов). Образование силоксановых связей в результате конденсации нескольких молекул октилсиланолов также маловероятно, т.к. для этого необходимо одновременно встретиться нескольким молекулам силанола, что затруднительно при низком содержании OcSi(OEt)_3 . В то же время увеличение содержания OcSi(OEt)_3 до 1,0 масс. % оказывается достаточным для разрушения агрегатов и стабилизации частиц TiO_2 , поэтому в нашем случае наблюдается отсутствие крупных агрегатов TiO_2 .

Снижение количества крупных агрегатов, в свою очередь, положительно сказывается на результатах фильтр-теста, показатели которого уменьшаются в некоторых случаях на 60% и более. При этом оптимальные значения показателя удается достичь при содержании обоих силанизирующих агентов около 1,0 масс. % (табл. 2). Таким образом, с точки зрения достижения приемлемых значений рассмотренных показателей белых полимерных концентратов, оптимальное содержание кремнийорганических модификаторов при их введении распылением должно составлять не менее 1,0 масс. %.

Заключение

Силанизация TiOx-220 октилтриэтоксисиланом и короткоцепочечным алкилфункциональным силоксаном Dynasylan 9896 методом распыления в едином производственном цикле получения белого полимерного концентрата является эффективным способом улучшения качественных показателей как исходного TiO_2 , так и полимерного концентрата на его основе. Оптимальное содержание силанизирующих агентов составляет 1,0–1,5% масс. в зависимости от желаемого значения конкретного показателя. OcSi(OEt)_3 демонстрирует большую эффективность при гидрофобизации TiOx-220 и достижении высоких значений ПТР полимерного концентрата, чем Dynasylan 9896.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ООО «НПФ БАРС-2» за предоставление производственной базы при проведении исследований.

Литература

- Winkler J. Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage. Hanover: Vinecentz, 2013. 150 p. ISBN: 3866308124.
- Brząkalski D., Przekop R.E., Frydrych M., Pakuła D., Dobrosielska M., Storch B., Marciniak B. Where ppm Quantities of Silsesquioxanes Make a Difference—Silanes and Cage Siloxanes as TiO_2 Dispersants and Stabilizers for Pigmented Epoxy Resins // Mater. 2022. Vol. 15, N2. P. 494. DOI: 10.3390/ma15020494.
- Sabzi M., Mirabedin S. M., Zohuriaan-Mehr J., Atai M. Surface modification of TiO_2 nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating // Prog. Org. Coat. 2009. Vol. 65, N2. P. 222–228. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.006.
- Nguyen T.-C., Nguyen T.-D., Vu D.-T., Dinh D.-P., Nguyen A.-H., Ly T.-N., Dao P.-H., Nguyen T.-L., Bach L.-G., Thai H. Modification of Titanium Dioxide Nanoparticles with 3-(Trimethoxysilyl)propyl Methacrylate Silane Coupling Agent // J. Chem. 2020. Article ID 1381407. 10 p. DOI: 10.1155/2020/1381407.
- Zhao J., Milanova M., Warmoeskerken M.M.C.G., Dutschk V. Surface modification of TiO_2 nanoparticles with silane coupling agents, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2012. Vol. 413. P. 273–279. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.11.033.
- Zhang W., Guo H., Sun H., Zeng R.-C. Photogenerated cathodic protection and invalidation of silane/ TiO_2 hybrid coatings // J. Coat. Technol. Res. 2017. Vol. 14, N2. P. 417–424. DOI:10.1007/s11998-016-9859-4.
- Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник. СПб: Профессия, 2010. 1088 с. ISBN: 978-5-91884-008-5.
- Tolinski M. Additives for Polyolefins, Getting the Most out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. Amsterdam: William Andrew. 2015. 240 p. ISBN: 978-0-323-35884-2.
- Elshereki N.W., Ghazali M., Muchtar A., Azhari C.H. Review of titanate coupling agents and their application for dental composite fabrication // Dent. Mater. J. 2017. Vol. 36, N5. P. 539–552. DOI: 10.4012/dmj.2016-014.
- Witucki G.L. A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes // J. Coat. Technol. 1993. Vol. 65, N822. P. 57–60.
- Monte S.J. Neoalkoxy Titanate and Zirconate Coupling Agent Additives in Thermoplastics // Polym. Polym. Comp. 2002. Vol. 10, N2. P. 121–172. DOI: 10.1177/096739110201000202.
- Pape G.P., Plueddeman E.P., Methods for improving the Performance of Silane Coupling Agents // J. Adhes. Sci. Technol. 2012. Vol. 5, N10. P. 831–842. DOI: 10.1163/156856191X00242.
- Ngouangna E.N., Jaafar M.Z., Norddin M., Agi A., Oseh J.O., Mamah S. Surface modification of nanoparticles to improve oil recovery Mechanisms: A critical review of the methods, influencing Parameters, advances and prospects // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 360. P. 119502. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119502.
- Wang L., Jiang X., Wang C., Huang Y., Meng Y., Shao J. Titanium dioxide grafted with silane coupling agents and its use in blue light curing ink // Coloration Technol. 2020. Vol. 136, N1. P. 15–22. DOI: 10.1111/cote.12434.
- Chen P., Wei B., Zhu X., Gao D., Cheng J., Liu Y., Fabrication and characterization of highly hydrophobic rutile TiO_2 -based coatings for self-cleaning // Ceramics International. 2019. Vol. 45, N5. P. 6111–6118. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.12.085.
- Pat. US 4601503. Int. Cl. C09C 1/36. Silane Treatment of Titanium Dioxide Pigment: appl. N 727673; reg. 29.09.1976; publ. 06.12.1977 / Berger S.E., Salensky G.A. 11 p.
- Kulal A.B., Kasabe M.M., Jadhav P., Dongare M.K., Umbarkar S.B. Hydrophobic WO_3/SiO_2 catalyst for the nitration of aromatics in liquid phase // Appl. Catal. A: Gen. 2019. Vol. 574. P. 105–113. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.02.002.