

## Наноккомпозити на основі полімерів і шаруватих силікатів

Д.О. Мішуров<sup>1</sup>, В.Л. Авраменко<sup>1</sup>, О.О. Бровко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

2, вул. Фрунзе, Харків, 61002, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Огляд присвячено досягненням в області створення полімер-силікатних наноккомпозитів. Узагальнені основні методи отримання, детально описані їхні фізико-хімічні властивості та морфологію шаруватих силікатів, а також методи їх хімічної модифікації як умови для отримання наноккомпозитів із заданими властивостями*

**Ключові слова:** наноккомпозит, шаруваті силікати, модифікація, монтморилоніт, полімер.

### Вступ.

Органо-неорганічні полімерні наноккомпозити (ОНПНК) із чітким фазовим поділом і специфічною структурою представляють дуже цікавий новий клас матеріалів з унікальними властивостями. Ці матеріали поєднують властивості неорганічних частинок (механічна міцність, модуль пружності, теплостійкість, струмопровідність тощо) з властивостями органічних полімерних матриць – здатністю до переробки, в'язкопружністю, термостійкістю, стійкістю до агресивних середовищ, оптичною прозорістю тощо). Як нанопоповнювачі таких ОНПНК використовують шаруваті силікати та фосфати, цеоліти, глини, халькогегіди, фулерени, вуглецеві нанотрубки, графени, полімери тощо [1–9].

Окреме місце у цьому переліку посідають саме шаруваті силікати, до яких належать, зокрема, смектити, що мають структуру типу слоуди і почергово складаються з прошарків катіонів і негативно заряджених шарів силікатів [10]. Ці наповнювачі протягом останнього десятиріччя набули особливого поширення при створенні ОНПНК. Проте, можна вважати, що сьогодні область розробки та систематичне дослідження цього класу полімерних наноматеріалів перебуває на початковій стадії, хоча розширення сфер їх застосування, потреба в них у найрізноманітніших галузях не зменшує актуальності проблеми пошуку нових способів синтезу або механізмів утворення таких матеріалів.

Отримано достатньо багато класів ОНПНК [11] на основі різних полімерних матриць: епоксидних [12–15], поліамідних [16–19], поліуретанів [20], полісилоксанів [21, 22], термопластичних полімерів [23–32], поліакрилатів [33], а також взаємопроникних полімерних сіток [34]. Вони мають різні механізми зміцнення, проте, спільною рисою для них є те, що зміцнення

реалізується за рахунок введення в полімерну матрицю частинок нанометрових розмірів. Основною особливістю таких частинок є набагато більша площа контакту полімер–наповнювач порівняно з наповнювачами мікронних розмірів, що дає максимальний ефект зміцнення за малого вмісту нанопоповнювача [35–39]. Отже, враховуючи, що властивості композиційних полімерних матеріалів визначаються такими факторами як: властивості полімерної матриці та наповнювача, характер взаємодії на межі поділу фаз полімер – наповнювач, дисперсність та форма частинок наповнювача, фізичний стан і структурні характеристики полімеру, можна очікувати, що взаємодія на межі поділу фаз у наноккомпозиті (НК) буде вести до зміни властивостей окремих компонентів системи, внаслідок чого композиційні матеріали набудуть принципово нових властивостей порівняно з такими для вихідних компонентів. Зокрема, ступінь гетерогенності та співвідношення між фазами в таких матеріалах часто є основою для прояву ефекту синергізму [40].

Отже, основним предметом дослідження в цьому випадку є міжфазні явища на межі полімерна матриця – нанопоповнювач. Саме складність та особливість структури НК зумовлює їхні унікальні властивості як матеріалів, призначених для використання в різних сферах.

Оскільки всі процеси, що відбуваються при отриманні НК та їх експлуатації за різних умов, врахувати і описати неможливо, дослідники йдуть шляхом узагальнення окремих експериментальних фактів, поступово збільшуючи їх кількість. Розвиток методологічних можливостей та створення принципів побудови полімерних НК дають змогу закласти основи для створення складних полімерних систем із необхідним комплексом властивостей.

## 1. Полімерні композиційні матеріали та наноконкомпозити.

Полімерними композиційними матеріалами (ПКМ) називаються багатокомпонентні матеріали, що складаються з кількох відмінних (не газоподібних) фазових областей в якому, принаймні, одна фазова область є неперервною фазою [41–43]. Вони є гетерогенними системами і можуть бути розділені на три основні класи за формою частинок наповнювача [44]: композиції, що складаються з неперервної фази – матриці та дисперсної фази, утвореної дискретними частинками (матричні дисперсії); композиції з волокнистим наповнювачем мінерального або органічного походження; композиції, які мають скелетну або взаємопроникну структуру двох або більше неперервних фаз. Їхні властивості визначаються властивостями й об'ємним співвідношенням компонентів, формою та розмірами дисперсних частинок, морфологією системи і характером взаємодії фаз на межі поділу.

Полімерні наноконкомпозити (НК) – це клас ПКМ, які наповнені частинками, що мають хоча б один розмір нанометрового діапазону (не більше 100 нм) [45]. За розмірною ознакою розрізняють три типи наповнювачів [46]:

- Нульмірні (0D) – коли в усіх трьох вимірах частинки мають розмір близько нанометра (такими, зокрема, є сферичні силікатні наночастинки, отримані за *in situ* золь-гелевою технологією [47, 48]). До квазінульмірних наночастинок можна віднести також напівпровідникові нанокластери [49], магнітні кластери, нанокристали, фулерени;

- Одномірні (1D) – частинки циліндричної форми з одним виміром у декілька мікрон і з двома нанометровими. До таких наночастинок відносять вуглецеві нанотрубки, нанострижні, нановолокна [50–52]. У цьому випадку один характерний розмір (довжина) на порядок більший ніж два інші;

- Двомірні (2D) – частинки наповнювачів (двовимірні пластинчасті утворення) характеризуються лише одним розміром нанометрового рівня. В цьому випадку наповнювач є шарами, завтовшки від одного до декількох нанометрів і завдовжки сотні і, навіть, тисячі нанометрів.

Сімейство ОНПНК, в яких використовуються наповнювачі третього типу, об'єднане під назвою полімер-силікатні НК. Ці матеріали утворюються шляхом інтеркаляції (проникнення) ланцюгів полімеру (або молекул мономеру, що згодом полімеризується), – «гостя» в міжшарові простори (галереї) наповнювача – «господар».

Після інтеркаляції полімеру в галереї більшості шаруватих силікатів утворюються ОНПНК із різними властивостями [53, 54]. Однак, для використання як наповнювачів при виробництві багатотоннажних матеріалів найбільш перспективними серед них виявилися природні шаруваті алюмосилікати, перш за все,

завдяки таким своїм якостям як доступність, дешевизна, можливість щодо простого регулювання поверхневих властивостей [55–57].

## 2. Структура та фізико-хімічні властивості шаруватих силікатів.

Поняття «шаруваті силікати», як правило, стосується природних (глини), а також синтетичних шаруватих силікатів, таких як магадіт [58], лапоніт [59] і фторгекторіт [60]. Основними елементарними ланками структури шаруватих силікатів є кремнійкисневі тетраедри, що створюють нескінченні шари та позначаються як  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ , і октаедри, у центрі яких розташовується алюміній, магній або залізо, а у вершинах – гідроксильні групи [61].

Деякі глинисті мінерали є волокнистими й побудовані зі структурних елементів, відмінних від описаних вище. За своїми структурними особливостями ці мінерали подібні амфіболам, і їхні основні структурні елементи складаються з кремнієвих тетраедрів, розташованих у формі подвійного ланцюга складу  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  [62].

Найпростішу серед шаруватих силікатів структуру 1:1 мають каолініт  $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$  і серпентин  $\text{Mg}_6(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ . На один шар тетраедра доводиться один октаедричний [63]. У разі каолініту та серпентину заряд тетраедрів повністю компенсується зарядом октаедрів.

У серпентинів іони  $\text{Mg}^{2+}$  в октаедричних сітках частково заміщені катіонами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (ізовалентний ізоморфізм), а також катіонами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (гетеровалентний ізоморфізм), а іони  $\text{Si}^{4+}$  у тетраедричних сітках заміщені катіонами  $\text{Al}^{3+}$  [64]. Отже, для триоктаедричних шаруватих силікатів структури 1:1 характерний розвинутий ізоморфізм в октаедричній та тетраедричній сітках структури.

У каолініті, що містить тривалентні катіони  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ , також наявні дві форми ізоморфізму: ізовалентна ( $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  – в октаедрах) і гетеровалентна ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $(\text{Fe}^{2+})$  на  $\text{Al}^{3+}$  в октаедрах і  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Si}^{4+}$  – у тетраедрах), але меншою мірою.

Складнішу будову мають мінерали зі структурою 2:1, так звані філосилікати [61, 65]. Цю будову зручно розглянути на прикладі мінералів пірофіліту  $(\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}))$  і тальку  $(\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}))$ . Таку ж будову мають слюди [66].

Слюда відрізняється від пірофіліту і тальку тим, що в їхніх тетраедрах частина  $\text{Si}^{4+}$  заміщена на  $\text{Al}^{3+}$ . Внаслідок чого на шарі утворюється негативний заряд, який компенсується  $\text{Ca}^{2+}$ , закріпленим між шарами слюди. Оскільки  $\text{Ca}^{2+}$  має високу здатність до поляризації, шари слюди скріплені достатньо міцно.

Також до шаруватих силікатів зі структурою 2:1 належать мінерали групи гідрослюд (схожі зі слюдою, але  $\text{Ca}^{2+}$  заміщений на іон  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), вермикулітів і смектитів. Відмінність мінералів цих груп від слюди полягає в тому, що в них  $\text{Si}^{4+}$  меншою мірою заміщений на

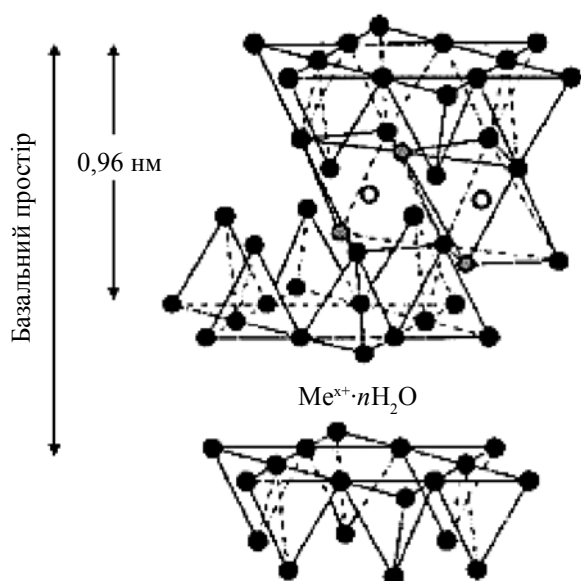


Рис. 1. Ідеалізована структурна модель монтморилоніту [75]

$Al^{3+}$  у тетраедричних позиціях, і заряд на шарі також менший.

Особливий інтерес для отримання НК викликають смектити, які завдяки своїй структурі здатні до набрякання [67]. Отримувані з них наночастинки однорідні за розмірами і мають пластівчасту форму, що може сприяти підвищенню механічних властивостей НК. До групи смектитів належать монтморилоніт (що містить переважно  $Al^{3+}$  і  $Mg^{2+}$ ), бейделіт (що містить переважно  $Al^{3+}$ ), нонтроніт (що містить  $Fe^{3+}$ ) і сапоніт (що містить  $Fe^{2+}$ ). Одним з найбільш цікавих і поширених представників смектитів, які інтенсивно використовують при отриманні НК, є монтморилоніт (ММТ).

Нативна форма ММТ містить домішки різних мінералів, тому для використання ММТ у синтезі НК [68–70] необхідне його очищення [71]. Характерною особливістю ММТ є здатність диспергуватися на окремі наночастиці при відповідній обробці [72–74]. Іншими перевагами ММТ є висока ємкість катіонного обміну, що дає змогу легко змінювати його властивості.

Структура ММТ, яка наведена на рис. 1, – ідеалізована [75]. Слід зазначити, що насправді ґратка ММТ деформована [76]. Структура ММТ є тришаровим пакетом (2:1): два шари кремнійкисневих тетраедрів, обернені вершинами один до одного, з двох боків покривають шар алюмогідроксильних октаедрів. Товщина елементарного пакета 0,96 нм [77].

Тому зв'язок між пакетами слабкий, міжшарова відстань велика і в нього можуть потрапляти іони та молекули води. Через це ММТ при змочуванні сильно набрякає. Наявність ізоморфних заміщень, величезна питома поверхня (до 600–800  $m^2/g$ ) і легкість проникнення іонів у міжпакетний простір зумовлює значну ємність катіонного обміну (СКО) (80–150 ммоль екв/100г). Склад мінералу може бути поданий хімічною

формулою  $M_x(Al,Mg)_xSi_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ , де  $M$  – катіон лужних або лужноземельних металів;  $x$  – ступінь ізоморфного заміщення, що дорівнює 0,3–1,3.

У ММТ іони  $Al^{3+}$  можуть бути заміщені на іони меншої валентності ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  та  $Li^{1+}$ ), внаслідок чого елементарні шари набувають негативного заряду (від 0,26–0,67eВ з розрахунку на одну формульну одиницю). У зазорі між пакетами ММТ розташовуються катіони металів, що врівноважують негативний заряд шарів. Залежно від типу обмінного катіона, в природі зустрічаються  $Na^{2+}$ ,  $Li^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$  – ММТ та ін. У результаті реакції іонного обміну катіони металів можуть замінюватися на інші іони. ММТ мають найвищу ЄКО серед шаруватих силікатів. Крім обмінних катіонів у базальному просторі є молекули зв'язаної води. Вміст води залежить від валентності міжшарового обмінного катіона і відносної вологості повітря.

Протяжність шарів ММТ у площині  $ab$  змінюється, залежно від умов формування мінералу, і в середньому становить 0,2–0,3 мкм [78]. Розташовані паралельно шари утворюють кристаліти (тактоїди), кожен з яких містить від 10 до 100 елементарних пакетів.

За нормальних умов ММТ з обмінним  $Na^+$ , зазвичай, має між силікатними шарами один шар молекул води; міжплощинна відстань у напрямі вісі  $c$  приблизно дорівнює 125 нм. ММТ з  $Ca^{2+}$ , зазвичай, містить два молекулярних шари води і має міжплощинну відстань у напрямі вісі  $c$  155 нм. Властивість набрякання ММТ зворотна. Проте, якщо структура повністю стисла при видаленні всіх міжшарових полярних молекул, повторне набрякання може відбуватися примусово. Дослідження диспергування ММТ у воді [79, 80] показали, що при одних поглинених катіонах, наприклад  $Na^+$ , структурні шари можуть повністю розійтися, а при інших катіонах, таких, як  $Ca^{2+}$  і  $Li^+$ , розділення шарів не повне.

Численні аналізи ММТ довели, що завдяки заміщенням у межах октаедричного шару цей мінерал є або триоктаедричним, або діоктаедричним. За даними цих аналізів, кількість іонів октаедричних положень перебуває в двох межах: від 4,00 до 4,44 і від 5,76 до 6,00 [66]. На підставі вищевикладеного зроблено висновки, що, коли мінерал діоктаедричний, то для нього, мабуть, можлива значна варіація точного розташування  $Al^{3+}$  та інших атомів за всіма можливими октаедричними положеннями.

Інша обставина, через яку структура ММТ завжди відрізняється від ідеальної форми, що відповідає його теоретичній формулі, полягає в тому, що його ґратки внаслідок ізоморфних заміщень завжди невірноважені. Така невірноваженість може зумовлюватися заміщеннями іонів різної валентності як у сітках тетраедра, так і в октаедричній сітці. Невірноваженість в одній з цих сіток може компенсуватися частково (але тільки частково) заміщеннями в інших сітках структурного шару [81]. Компенсація може також відбуватися

завдяки заміщенням атомів кисню октаедричного шару на ОН-групи. Істотно, що заміщення в ґратках ММТ спільно з внутрішніми компенсуючими заміщеннями завжди викликають майже один і той же результативний негативний заряд ґраток (приблизно 0,66 еВ на елементарну комірку), який врівноважується обмінними катіонами, адсорбованими між структурними шарами і навколо їхніх країв. За даними хімічного аналізу [66] були обчислені структурні формули багатьох ММТ, що дало можливість встановити межі заміщень у ґратках і характер частково компенсуючих заміщень у структурі.

У роботі [82] проаналізовано зв'язок розмірів  $a$  і  $b$  елементарної комірки ММТ зі змінами її хімічного складу. На підставі цього аналізу зроблено висновок, що довжина осей періодів повинна зростати в порядку монтморилоніт  $\rightarrow$  нонтроніт  $\rightarrow$  сапоніт, та запропоновано формулу для обчислення  $b_0$ , з якої також може бути отримане значення  $a_0$ :

$$b_0 = 9,91 + 0,06r + 0,34s + 0,048t, \quad (1)$$

де:  $r$  – кількість іонів Al у тетраедричній координації;  $s$  – кількість іонів Mg у октаедричній координації;  $t$  – кількість іонів Fe в октаедричній координації (в кожному випадку вказана кількість на елементарну комірку).

Згідно з даними [82], формула 1 досить добре узгоджується з експериментальними значеннями; зміни  $b_0$  значно більше залежать від характеру заселення октаедричних положень, ніж від заселення положень тетраедрів.

Оскільки ідеалізована структура ММТ не зовсім відповідає всім властивостям цього мінералу, особливо його ЄКО, було запропоновано іншу структуру для ММТ, яка пояснює ці властивості більш задовільно [83]. Ця структура відрізняється від ідеалізованої тим, що кожен другий кремнієкисневий тетраедр обох кремнієкисневих сіток перевернутий, так що половина тетраедрів спрямована в протилежний бік. Ті з них, які обернені назовні від силікатного шару, повинні мати в своїх вершинах замість кисню ОН-групи. У цій структурі атоми  $\text{Si}^{4+}$  розташовані не в єдиній площині кремнієкисневої сітки тетраедра; крім того, деякі атоми кисню октаедричної сітки для збереження балансу структури повинні заміщатися на ОН-групи. Цьому відповідає структурна формула  $(\text{OH})_{12}\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (міжшарова вода). Для цієї структури немає необхідності припускати які-небудь заміщення в межах ґраток для пояснення обмінної здатності. Ґратки можуть бути повністю урівноважені. Як вважають автори [84], обмінна реакція пов'язана, перш за все, із заміщенням атомів Н з ОН-груп, розташованих у зовнішніх вершинах тетраедрів. Згідно з первинною моделлю ММТ, кількість таких ОН-груп значно перевищувала кількість, якої потребує значення ЄКО. Однак, з даних рентгенографічного та хімічних аналізів, які вказують на наявність ізоморфних заміщень, і ретельних

досліджень дегідратації ММТ, ця структура в своєму первинному варіанті не відповідає дійсності.

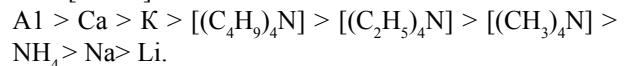
Згодом було запропоновано видозмінену структурну схему ММТ, згідно з якою тільки 20 % тетраедрів зворотні, що ліквідує розбіжність з експериментальними значеннями обмінної ємності [85, 86], але така структура ММТ не зовсім узгоджується з хімічними даними, що вказують на наявність ізоморфних заміщень, і з геометрією поглинання органічних молекул. Характер метиляції окремих органічних речовин при їх поглинанні ММТ, вказує на більшу кількість ОН-груп, ніж це відповідає ідеалізованій структурі.

Отже, для з'ясування можливих структурних змін, пов'язаних з реакціями, що перебігають за умов хімічної модифікації нативних силікатів, зокрема ММТ, необхідні подальші дослідження.

### 3. Модифікація монтморилоніту органічними сполуками.

Однією з причин перспективності застосування глини як наповнювачів є потенційна можливість переходу частинок до нанорозмірів не за рахунок механічного дроблення, а, в основному, за допомогою хімічної модифікації поверхні глини органічною речовиною [10, 87–90]. Крім цього, для забезпечення високих фізико-механічних властивостей НК полімер–глина необхідна добра сумісність органічного та неорганічного компонентів, які спочатку термодинамічно не сумісні. Несумісність силікату з гідрофобною полімерною матрицею – основна перешкода, яку доводиться долати при створенні полімерних НК. Модифікована (органоглина) має такі переваги над нативною глиною: органоглини добре диспергуються у полімерній матриці та можуть взаємодіяти з реакційноздатними полярними групами полімерів.

Характерною особливістю смектитів, зокрема ММТ, є те, що катіони металів можуть замінюватися на інші іони при перебігу реакції іонного обміну. На підставі численних експериментів для глинистих мінералів були складені ряди здатності до заміщення катіонів [91–93]:



Звідси випливає, що четвертинні алкіламонієві катіони можуть витіснити іони  $\text{Na}^+$  з обмінних позицій у ММТ, причому збільшення числа вуглецевих атомів у неполярних аліфатичних групах сприяє ефективнішому витісненню міжшарових катіонів [94].

У зв'язку з цим, найчастіше як модифікатори поверхневих властивостей  $\text{Na}^+$ - і  $\text{Li}^+$ -ММТ використовують катіонні поверхнево-активні речовини (ПАР), зокрема четвертинні алкіламонієві солі [95–98], солі фосфонію [99, 100], солі імідазолію [101–103], жирні аміни та їх солі [104–106], в яких кількість вуглецевих атомів становить від 6 до 20 [107], а також силани [108, 109] та інші модифікатори [110].

Здатність катіонів металів у міжшарових просторах

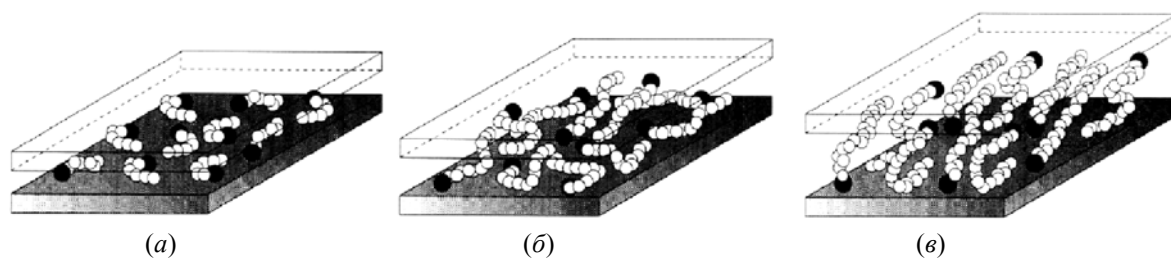


Рис. 2. Моделі упакування алкільних ланцюгів: (а) короткі алкільні ланцюги – окремі молекули, горизонтальний моношар; (б) ланцюги середньої довжини – площинна невпорядкованість і утворення зустрічно-штирєвої структури з формуванням «псевдобішару»; (в) довгий ланцюг – підвищений міжшаровий порядок, рідкокристалічний тип середовища [118]

заміщатися на катіонні ПАР дає можливість модифікувати поверхневі властивості силікатних пластин. Для надання гідрофільним глинам органіфільності використовують ПАР із довгими аліфатичними ланцюгами. Модифікована в результаті хемосорбції глина (або органоглина) будучи органіфільною, має меншу поверхневу енергію і краще поєднується з органічними полімерами. Коли міжплощинні катіони після іонного обміну заміщені більш об'ємними (наприклад алкіламонієвими) органічними катіонами, відбувається також і збільшення міжшарової відстані.

Процеси сорбції органічних катіонів на глинистих мінералах, зокрема на ММТ, вивчаються вже порівняно давно [111–113]. Оскільки в шарі силікату наявний негативний заряд, катіонна кінцева група алкіламонієвого катіона краще розташовується на поверхні шару, залишаючи аліфатичний ланцюг спрямованим від або вздовж поверхні. Як відмічено в роботі [113], обмін іонів складних органічних сполук багато в чому відрізняється від звичайного обміну іонів металів, оскільки разом з електростатичною взаємодією поверхні мінералу та іона наявна дія ван-дер-Ваальсових сил. У цій же роботі вказується і можливість утворення шарів органічних катіонів усередині базальних просторів ММТ. Вони можуть розташовуватися більш ніж одним шаром, тому що одного шару об'ємних катіонів може бути недостатньо для нейтралізації заряду на поверхні пластин. У результаті сорбції об'ємних органічних катіонів і десорбції малих іонів натрію відбувається збільшення міжплощинної відстані між пластинами глини [114, 115].

Міжплощинна відстань в органоглинах також залежить від ЄКО шаруватого силікату. Кількість обмінних позицій на поверхні силікатних пластин визначає густину пакування молекул модифікатора. Для глин, які мають різну кількість обмінних позицій, збільшення міжпакетної відстані при еквівалентній сорбції аліфатичних амінів із довжиною ланцюга від 1 до 3 метильних груп відбувається на величину  $\sim 0,4$  нм. При подальшому збільшенні кількості метильних груп в аліфатичних ланцюгах знову відбувається зростання

величини міжпакетної відстані на  $\sim 0,4$  нм із довжиною вуглецевого ланцюга 8–10 атомів для силікатів з малим значенням ЄКО і 16–18 для силікатів з великою ЄКО ( $>90$  мг-екв/100г). Це може відповідати переходу алкільних ланцюгів модифікатора, що перебувають у міжшаровому просторі від моношару до бішару, а потім до утворення псевдопотрійного шару [116].

У роботі [117] було зроблено припущення про те, що в разі великої ЄКО молекули модифікаторів можуть утворювати моно- або бішари, розташовані в міжплощинному просторі під певним кутом до поверхні шаруватого силікату, т. зв. «парафіновий» тип пакування, а також утворювати гібридні утворення, що включають як горизонтальні, так і «парафінові» фрагменти. Крім того, був проведений аналіз структури шарів модифікатора по зрушенню частот валентних асиметричних коливань  $\text{CH}_2$ -групи. Виявили, що впроваджені ланцюги ПАР існують у станах, що характеризуються різним ступенем впорядкованості. У міру зменшення густини пакування молекул модифікатора, зменшення довжини ланцюга або збільшення температури, інтеркальовані ланцюги утворюють все більш невпорядковану структуру. За певних значень доступної поверхні з розрахунку на одну молекулу виявлено, що пакування ланцюгів неповністю розпорядковане, а зберігає деякий орієнтаційний порядок аналогічно рідкокристалічному (РК) нематичному стану. Слід зазначити, що при всій логічності зроблених авторами висновків, достовірність експериментальних даних невелика, оскільки зсуви частот, за якими судили про зміну впорядкування молекул, близькі до похибки спектральних приладів.

Методом молекулярно-динамічного моделювання було встановлено, що у міру збільшення молекулярної маси ланцюга ПАР, структура прошарку змінюється крок за кроком: від нерегульованого до більш впорядкованого моношару, потім стрибкоподібно переходячи до безладнішого псевдоподвійного шару (рис. 2).

Отже, застосування ПАР має сформувати між частинками глини органіфільні шари, які знижують поверхневу енергію на межі поділу фаз, збільшують

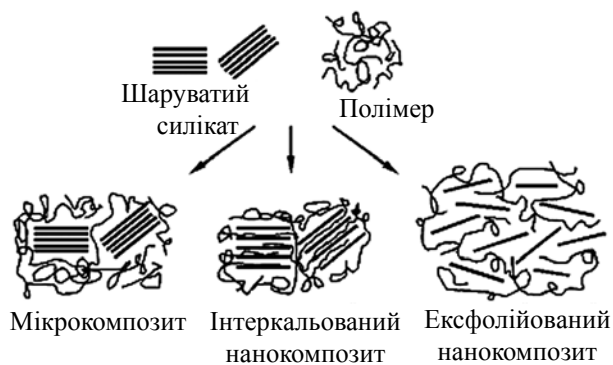


Рис. 3. Схематичне зображення морфологічних утворень глини та типів структури наноккомпозитів, які виникають при взаємодії шаруватих силікатів і полімерів [152]

відстань між силікатними шарами і, тим самим, полегшують проникнення полімерних ланцюгів у міжплощинні простори глини. Підбір ПАР вимагає знання особливостей структури глинистих мінералів і індивідуального вибору для кожного полімеру.

При формуванні НК на основі сильнополярних полімерів і мономерів попередньої обробки глини не потрібно. У цих випадках формування термодинамічно стійкого НК відбувається і без модифікації смекти-ту [119, 120].

#### 4. Особливості формування полімер-силікатних наноккомпозитів.

Формування та властивості полімер-силікатних НК залежать від розподілення органоглини у полімерній матриці. Процес формування таких НК проходить за декілька стадій [121]. На першій стадії відбувається утворення тактоїдів – полімер оточують агломерати органоглини. На другій стадії полімер проникає в міжшаровий простір частинок органоглини, внаслідок чого розсуваються шари до 2–3 нм [36]. Подальше збільшення відстані між шарами органоглини (до 8–10 нм) приводить до її розшарування (ексфоліації). На рис. 3 схематично зображені морфологічні утворення глини та можливі типи НК, які утворюються при взаємодії шаруватих силікатів і полімерів.

До першого типу належать звичайні мікрокомпозити з розділеними фазами, отримані змішуванням компонентів. Такі мікрокомпозити містять тактоїди глини з шарами, агрегованими в неінтеркальованому вигляді. Глина диспергована як окрема мікрофаза у полімерній матриці.

Крім цього випадку можна виділити два інших типи НК: інтеркальований і ексфоліований (деламінований) [22]. Інтеркальований НК має структуру, в якій окремі витягнуті полімерні ланцюги інтеркальовані в міжшарові простори глини, формуючи тим самим добре впорядковану багатшарову систему, зібрану з полімерних і силікатних шарів, які чергуються. У ексфоліованому НК шари глини, повністю і однорідно

дисперговані в полімерній матриці, формують так звану ексфоліовану структуру.

Одним із основних методів визначення типу НК на основі полімерів і шаруватих алюмосилікатів є метод рентгенографічного аналізу (РГА), який дає змогу визначити тип НК за кутовим положенням піка базального рефлексу на рентгенограмі. Зсув базального рефлексу в область кутів дифракції, менших, ніж у вихідної глини, підтверджує отримання інтеркальованого НК, в якому добре зберігається багатшарова структура, що повторюється. Відсутність дифракційних максимумів або через велику відстань між шарами (що перевищує 8 нм), або через те, що силікатні пластинки розупорядковані, означає формування ексфоліованого НК. Дані РГА з визначення типу НК можуть бути доповнені методами сканувальної (СЕМ) та трансмісійної (ТЕМ) електронної мікроскопії.

Слід зазначити, що характер пакування молекул модифікатора в міжшаровому просторі визначає величину відстані між силікатними пластинами, органіфільність міжшарових просторів глини і, нарешті, можливості для отримання інтеркальованої і ексфоліованої структури. Однак експериментальних робіт у цій області поки що недостатньо [30]. Теоретичні дослідження, що базуються на даних експериментів, не дають змоги достовірно описати структуру адсорбційних шарів у міжплощинних просторах глини [122–124].

Перша спроба опису процесів інтеркаляції макромолекул у міжшарові простори глини з адсорбованими на силікатних пластинах ПАР [32, 125] була зроблена, ґрунтуючись на положеннях статистичної термодинаміки. Оцінюючи вільну енергію системи, що складається з модифікованого шаруватого силікату і розтопу полімеру, були отримані аналітичні вирази для зміни внутрішньої енергії (викликані появою нових міжмолекулярних взаємодій) та ентропії (пов'язаної зі зміною конфігурації елементів системи полімер – ПАР при інтеркаляції ланцюгів полімеру і розсовуванні шарів силікату). Вони показали, що зміна ентропії в процесі формування НК відбувається в результаті двох причин: укладення молекул полімеру, який раніше перебував у стані розтопу, в вузький зазор між шарами силікату; зміни конфігурації ланцюгів модифікатора.

Зміна ентропії модифікатора позитивна при інтеркаляції макромолекул у міжплощинний простір, оскільки молекули модифікатора набувають великої конфігураційної свободи у міру збільшення міжпакетного простору, і значною мірою залежить від поверхневої густини прищеплених ланцюгів та їх довжини. Зміна ентропії полімеру, навпаки, матиме негативне значення, оскільки макромолекули з розтопу переходять у вузький зазор і відчувають обмежувачий вплив стінок. Проведена оцінка [125] показала, що сумарна зміна ентропії системи силікат–модифікатор–полімер

негативна, а значить, формування НК стає несприятливим з боку ентропійного фактора. Внутрішня енергія цієї системи складається з парних взаємодій трьох компонентів: полімер–силікат, полімер–модифікатор і силікат–модифікатор. Знаючи характеристики матричного полімеру, можна підібрати тип силікату і модифікатора так, щоб система силікат–модифікатор–полімер була максимально сумісною.

Для формування термодинамічно стабільного НК необхідно, щоб енергетичні взаємодії в системі компенсували зменшення ентропії. Якщо енергетичні взаємодії в системі дуже слабкі і не дають змоги здолати ентропійний бар'єр, відбуватиметься фазовий розподіл компонентів і формуватиметься звичайний мікрокомпозит.

Автори робіт [126–128] змоделивали взаємодії в системі силікат–модифікатор–розтоп полімеру на основі теорії самоузгодженого поля. Взаємодію між компонентами системи при цьому враховували за допомогою параметра взаємодії Флорі-Хаггінса. Вид потенціалу взаємодії визначається густиною розподілу ланок полімеру і модифікатора та значеннями парних параметрів взаємодії. Аналізували залежність вільної енергії системи від довжини ланцюга модифікатора і полімеру, поверхневої густини молекул модифікатора. Згідно з проведеними розрахунками, збільшення ступеня полімеризації полімеру сприяє фазовому поділу компонентів, оскільки ентропія довгих молекул при інтеркаляції у вузький зазор зменшується більшою мірою, ніж коротких. Збільшення довжини ланцюга модифікатора, навпаки, сприяє формуванню термодинамічно стабільного НК. Отримані результати добре узгоджуються і доповнюють положення моделі усередненого поля, дають можливість краще зрозуміти фактори, що визначають здатність полімеру проникати в міжплощинні простори шаруватих силікатів, і можуть слугувати теоретичною основою з практичного отримання полімер-силікатних НК.

## 5. Методи отримання полімер-силікатних наноккомпозитів

Існує декілька методів отримання полімер-силікатних НК [8, 9, 129]:

– змішування в розчині [130–134]. У розчиннику шаруватий силікат розшаровується на окремі шари, в яких також розчиняється полімер (або форполімер у разі нерозчинного полімеру типу полііміди [130]). Потім полімер адсорбується на розсунених силікатних листах, і після випаровування розчинника (або осадження суміші) формується НК;

– інтерполяційна полімеризація *in situ* [12, 13, 15, 58, 135–164]. При отриманні композитів цим методом шаруватий силікат набрякає в рідкому мономері (або в розчині мономеру) таким чином, що утворення полімеру може відбуватися між шарами силікату. Полімеризація ініціюється нагріванням, випромінюванням або дифузиею відповідного ініціатора або органічного

ініціатора, заздалегідь іммобілізованого в міжшаровому просторі глини каталізатором;

– матричний (темплатний) синтез. Метод, за яким силікати утворюються *in situ* у водному розчині, що містить полімер і будівельні блоки силікату [165, 166]. Матричний синтез широко використовується для отримання НК, заснованих на двошарових гідроксидах, але набагато менш розвинений для шаруватих силікатів. За цим методом, зростання частинок відбувається завдяки самоорганізації окремих атомів у середовищі полімеру. При цьому полімер регулює зростання неорганічних кристалів. НК формується в результаті того, що полімер застряє між силікатними шарами в процесі їх зростання;

– змішування в розтопі [23, 108, 167, 168]. Шаруватий силікат змішують з полімерною матрицею у розтопі. За умови, що поверхні шарів сумісні з вибраним полімером, він може проникати в міжшаровий простір і утворювати інтеркальований, або ексфоліований НК. При отриманні за цим методом НК із поліолефінів глину модифікують малеїновим ангідридом [169–171], або проводять кополімеризацію олефіну з полярним комономером [172].

Проникнення полімерних молекул у міжплощинний простір глини визначається також і умовами проведення процесу. Часто для ексфоліювання шаруватих силікатів у неполярних полімерах крім модифікаторів глини використовують комодифікатори, що мають полярні групи і, зазвичай, достатньо довгі аліфатичні «хвости», здатні проникати в полімерну матрицю.

Слід зазначити, що, наприклад, утворення інтеркальованих НК на основі поліпропілену (ПП), в результаті змішування в розтопі з глиною, модифікованою амінами різної структури, неможливо. Для досягнення сумісності заздалегідь модифікованої глини використовують або функціоналізований полярними групами ПП [171], або в суміш глини/ПП додають деяку кількість комодифікатора. Зазвичай, комодифікатором є функціоналізований низькомолекулярний ПП [27, 108, 173–181]. У результаті, залежно від співвідношення глини/комодифікатор або, коли комодифікатор не застосовують, від вмісту полярних груп у ПП, отримують інтеркальований або ексфоліований НК.

Найбільш складна ситуація – отримання інтеркальованих і ексфоліованих НК на основі неполярних полімерів, наприклад, поліолефінів без застосування комодифікаторів. За відсутності модифікатора полімер і глиня термодинамічно несумісні і при їх змішуванні відбувається фазовий поділ. Надмірна кількість модифікатора, так само як і його відсутність, утруднює проникнення полімеру в міжшаровий простір. У цьому випадку доводиться проводити процес отримання композиту за термодинамічно нерівноважних умов.

У безлічі публікацій [32, 182–184] показано, що за рівноважних умов макромолекули не здатні

інтеркалювати мимоволі в міжплощинні простори глини незалежно від типу використовуваного модифікатора. Збільшення полярності полімеру приводить тільки до незначної інтеркаляції макромолекул у глину [32].

Отже, при створенні НК на основі шаруватих силікатів метод отримання вибирають виходячи, перш за все, з таких властивостей полімеру як здатність розчинятися в розчинниках, в яких набрякає глина (змішення розчину), або перебувати у в'язкоплинному стані вище температури склування або топлення (змішування в розтопі).

#### **6. Формування нанокомпозитів стадії полімеризації *in situ*.**

Полімеризація *in situ* є найважливішим методом отримання полімер-силікатних НК на основі сітчастих полімерів і шаруватих органоглин, оскільки такі НК не можуть бути отримані іншим способом [12, 185–187]. Найбільш поширені сітчасті полімери, які використовують для отримання полімер-силікатних НК, – епоксидні олігомери (ЕО).

Один із важливих чинників, що визначають кінцеві властивості НК, – розподіл глини в об'ємі полімерної матриці. Рівномірний розподіл органоглини в НК зумовлений рядом факторів: хімічною спорідненістю між органоглиною та олігомером [188], каталітичним впливом на реакцію поперечного зшивання при утворенні тривимірних епоксидних сіток, довжиною органічного модифікатора, а саме головного вуглеводневого ланцюга аліфатичних ПАР і здатністю отверджувача проникати в глину [189, 190].

Проведені дослідження [191–193] показали, що наявність кислих онієвих катіонів каталізує процес постінтеркаляційної полімеризації епоксидних олігомерів при використанні інших отверджувачів, або без них, і приводить до формування ексфоліюваного НК, тоді як наявність третинних і четвертинних онієвих іонів веде до утворення тільки інтеркальованої структури. Крім того, довжина органічного модифікатора також є важливим фактором, що визначає тип сформованої структури: інтеркальована, частково ексфоліювана або ексфоліювана [194].

У роботі [13] проаналізовано вплив різних отверджувачів на утворення НК. Було показано, що при використанні первинних і вторинних амінів (наприклад метилендіаміну), формуються тільки інтеркальовані НК. Це було пояснено взаємодією силікатних шарів з біфункціональними молекулами аміну, що перешкоджає подальшому розширенню силікатних шарів, або агрегацією розігнаних силікатних шарів, спричиненою сильно полярними N–H-групами первинних і вторинних амінів. При додаванні інших отверджувачів, наприклад метилнадикового ангідриду (МНА), бор-трифторомонотетрааміну (БТФМА) або бензидиметиламіну (БДМА), відбувалося розшарування при нагріванні реакційної суміші до температури

100–200 °С. При додаванні отверджувача спочатку відбувається збільшення міжшарового простору з 3,6 до 3,9 нм, що свідчить про часткову інтеркаляцію. З подальшим нагріванням зникнення базального рефлексу міжшарового простору свідчить про те, що відбулася ексфоліація.

Іншим параметром глини, що дуже впливає на формування НК, є ЄКО, яка визначає кількість іонів ПАР, наявних між шарами глини, і таким чином регулює міжшаровий простір, доступний для дифузії епоксидної смоли під час змішування з органоглиною. Було встановлено [185], що з підвищенням ЄКО розмір міжшарового простору в силікатах зменшується. У зв'язку з цим, набрякання органоглини має дуже велике значення для формування кінцевої структури НК. ММТ з низькою ЄКО розшарується вже під час набрякання глини в ЕО до її затвердіння. Можливе пояснення цього явища – гомополімеризація ЕО під час набрякання глини, яка сприяє дифузії нових молекул олігомеру в галереї глини. Великий розмір простору, доступного між шарами, прискорює дифузію. З іншого боку, тривалість набрякання глини з високою ЄКО може бути критичною для синтезу ексфоліюваних НК.

Водночас, дослідження впливу хімічної будови епоксидного олігомеру на інтеркаляційні процеси показали, що вона на ексфоліацію шарів алюмосилікату істотно не впливає [195, 196].

Важливо враховувати, що формування епоксидно-силікатних НК відбувається за умов, коли швидкості реакції зшивання ЕО в об'ємі реакційної суміші та у базальному просторі глини відмінні. Так, якщо обидві реакції перебігають з порівняно однаковими швидкостями, або швидкість полімеризації в міжшаровому просторі глини вища, то можливе формування ексфоліюваного НК. І, навпаки, якщо полімеризація в об'ємі перебігає швидше за полімеризацію в базальному просторі та відбувається формування тільки інтеркальованого НК [129].

Слід також зазначити, що при формуванні епоксидно-силікатних НК з використанням глин, модифікованих жирними амінами та четвертинними амонієвими основами, необхідно коректувати концентрацію отверджувача амінного типу. Очевидно, що порушення стехіометрії реакції зшивання сприятиме зростанню швидкості полімеризації в об'ємі реакційної системи, що буде приводити до формування тільки інтеркальованого НК [189].

Отже, враховуючи при формуванні НК на основі сітчастих полімерів (зокрема епоксидів) і шаруватих силікатів вищевикладені фактори, можна отримувати матеріали з різними функціональними властивостями.

#### **7. Властивості полімер-силікатних нанокомпозитів.**

Рівномірний розподіл наноаповнювача за достатньо низької кількості аповнювача (зазвичай, менше 5 % мас.) покращує фізико-механічні [197, 198], термічні [101, 198, 199–202], вогнестійкі [203–207],



бар'єрні [208–210], електричні [211] і інші властивості ОНПНК щодо властивостей самої полімерної матриці.

Підвищені бар'єрні властивості НК зумовлені тим, що силікатні шари непроникні для молекул рідини і газу. Тому коефіцієнт дифузії у НК глина–полімер зменшується у декілька разів у порівнянні з коефіцієнтом дифузії вихідних полімерів. Збільшення розміру силікатних пластин призводить до зниження проникності [212–214]. Коефіцієнт термічного розширення також істотно зменшується при додаванні навіть невеликої кількості глини (2–3 % мас.) до полімерної матриці, оскільки жорсткі шари силікату погано деформуються і перешкоджають тепловому розширенню пов'язаного з ними полімеру. Відмічено, що НК із вмістом глини мають вищу за вихідний полімер температуру розкладання, і, отже, більш термостійкі.

Природа і процеси, що відбуваються при горінні НК на основі полімерів і глин, детально досліджені у багатьох роботах [215–221], у яких показано, що за вмісту глини в полімерах близько 5 % мас, спостерігається помітний спад швидкості горіння, знижується тепловиділення і збільшується зольність.

НК на основі ММТ і водорозчинних полімерів мають високі сорбційні властивості. Деякі композити можуть за певних умов необмежено набрякати у воді та утворювати сполуки включення [221]. При цьому, здатність до сорбції має не тільки поверхня композиту, а й міжшаровий простір. Такі матеріали, як показують дослідження [221], мають органофільні сорбційні властивості й гарні адсорбційні характеристики щодо важких металів та їхніх метильованих похідних.

Широко відомий ефект впливу поверхні на структуру полімерних шарів, які формуються поблизу неї при адсорбції з розчину або при охолодженні розтопу [42]. Робіт, спеціально присвячених дослідженням структури полімерних шарів на глині або особливостям кристалізації полімерів за наявності Na-ММТ, на сьогодні немає. У кращому разі в деяких статтях [120, 222–225] подані розрізнені дані про структуру полімерів, які формуються.

#### Висновки.

Отже, на підставі аналізу наведеного літературного огляду можна зробити висновки, що синтез і дослідження полімер-силікатних НК, отриманих методом інтеркаляції мономерів та олігомерів у міжшаровий простір органофільних шаруватих силікатів, – дуже перспективний напрям створення полімерних наноккомпозиційних матеріалів нового покоління, які мали б унікальні фізико-механічні, термічні, бар'єрні та ін. властивості.

Однак, досі залишається невирішеною ціла низка проблем, пов'язаних з механізмами впровадження та взаємодії полімерної матриці з нанонаповнювачем, невизначеністю кінетичних і термодинамічних закономірностей, що визначають повноту заповнення базального простору мономером або олігомером, труднощами встановлення максимального ступеня інтерполяційного співвідношення полімер/глина, за яким відбувається процес ексфолюації, та впливу цих факторів на кінцеві властивості полімер-силікатних НК. Вирішення цих проблем дасть змогу використовувати полімер-силікатні НК як функціональні матеріали у різних галузях промисловості.

## Література

1. Wen J., Mark J.E. // J. Mater. Sci. – 1994. – **29**, №2. – P. 499 – 503.
2. Pu Z., Mark J.E., Jethmalani J.M., Ford W.T. // Polym. Bull. – 1996. – **37**, №4. – P. 545–551
3. Hajji P., Cavaille J.Y., Favier V., Gauthier C., Vigier G. // Polym. Compos. – 1996. – **17**, №4. – P. 612–619.
4. Frisch H.L., Mark E.J. // Chem. Mater. – 1996. – **8**, №8. – P. 1735 – 1738.
5. Erdem B., Sudol E.D., Dimonie V.L., El-Aasser M.S. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2000. – **38**, №24. – P. 4441 – 4450.
6. Paul D.R., Robeson L.M.P. // Polymer. – 2008. – **49**, №15. – P. 3187–3204.
7. Patel H.A., Somani R.S., Bajaj H.C., Jasra R.V. // Bull. Mater. Sci. – 2006. – **29**, №2. – P. 133 – 145.
8. Sinha S.R., Okamoto M. // Progr. Polymer. Sci. – 2003. – **28**, №11. – P. 1539 – 1641.
9. Помогайло А.Д. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. – 2006. – **48**, №7. – С. 1318 – 1351.
10. Okamoto M. // Mater. Sci. Tech. – 2006. – **22**, №7. – P. 756 – 779.
11. Gao F. // Mater. Today. – 2004. – **7**, №11. – P. 50–55.
12. Lan T., Pinnavaia T.J. // Chem. Mater. – 1994. – **6**, №12. – P. 2216 – 2219.
13. Messersmith P.B.; Giannelis E.P. // Chem. Mater. – 1994. – **6**, №10. – P. 1719 – 1725.
14. Massam J.; Pinnavaia T.J. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1998. – **520**. – P. 223 – 232.
15. Wang Z.; Pinnavaia T.J. // Chem. Mater. – 1998. – **10**, №7. – P. 1820 – 1826.
16. Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 1993. – **31**, №10. – P. 2493 – 2498.
17. Garcia-Lopez D., Gobernado-Mitre I., Fernandez J.F., Merino J.C., Pastor J.M. // Polymer Bull. – 2009. – **62**, №6. – P. 791–800.
18. Yano K.; Usuki A., Okada A. // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. – 1997. – **35**, №11. – P. 2289 – 2294.
19. Lan T.; Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J. // Chem. Mater. – 1994. – **6**, №5. – P. 573 – 575.

20. Wang, Z., Pinnavaia, T.J.//Chem. Mater. – 1998. – **10**, №12. – P. 3769 – 3771.
21. Wang S., Li Q., Qi Z.//Key Eng. Mater. – 1998. – **137**. – P. 87 – 93.
22. Burnside S.D., Giannelis E.P.//Chem. Mater. – 1995. – **7**, №9. – P. 1597 – 1600.
23. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A.//Macromolecules. – 1997. – **30**, № 20. – P. 6333 – 6338.
24. Usuki A., Kato M., Okada A., Kurauchi T.//J. Appl. Polym. Sci. – 1997. – **63**, № 1. – P. 137 – 138.
25. Kurokawa Y., Yasuda H., Oya A.//J. Mater. Sci. Lett. – 1996. – **15**, №17. – P. 1481 – 1483.
26. Kato M., Usuki A., Okada A. // J. Appl. Polym. Sci. – 1997. – **66**, №9. – P.1781 – 1785.
27. Hasegawa N., Kawasumi M., Kato, M., Usuki, A., Okada, A.//J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – **67**, №1. – P. 87–92.
28. Porter T.L., Hagerman M.E., Reynolds B.P., Eastman M.P., Parnell R.A.//J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. – 1998. – **36**, №4. – P. 673 – 679.
29. Akelah A., Moet A.//J. Mater. Sci. – 1996. – **31**, №13. – P. 3589 – 3596.
30. Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P.//Macromolecules. – 1995. – **28**, №24. – P.8080 – 8085.
31. Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P.//Chem. Mater. – 1996. – **8**, №11. – P.2628 – 2635.
32. Vaia R.A., Giannelis E.P.//Macromolecules. – 1997. – **30**, №25. – P. 8000–8009.
33. Chang K.-C., Chen S.-T., Lin H.-F., Lin C.-Y., Huang H.-H. Yeh J.-M., Yu Y.-H.//Eur. Polymer J. – 2008. – **44**, №1. – P. 13–23.
34. Jia Q., Zheng M., Shen R., Chen H.//Chinese Sci. Bull. – 2006. – **51**, №3. – P. 293–298.
35. Kelly P., Akelah A., Moet A.//J. Mater. Sci. – 1994. – **29**, №9. – P. 2274–2280.
36. Giannelis E.P. // Adv. Mater. – 1996. – **8**, №1. – P. 29–35.
37. Alexandre M., Dubois Ph., Tao S., Garces J.M., Jerome R.//Polymer. – 2002. – **43**, №8. – P. 2123 – 2132.
38. Biswas M., Ray S.S. // Adv. Polymer Sci. – 2001. – **155**. – P. 167–221.
39. Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Pollet E., Lepoittevin B., Alexandre M.// Polymer. – 2003. – **44**, №8 – P. 2271–2279.
40. Mittal V.//Materials. – 2009. – **2**, №3. – P. 992–1057.
41. Work W. J., Horie K., Hess M., Stepto R. F. T. // Pure Appl. Chem. – 2004. – **76**, №11. – P. 1985–2007.
42. Лунатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
43. Gonsalves K.E., Chen X. Baraton M.-I. //Nanostruct. Mater. – 1997. – **9**, №1- 8. – P. 181-184.
44. Sabu T., Kuruvilla J., Malhotra S. K., Goda K, Sreekala M. S. Polymer composites. Vol. 1. Macro- and micro-composites. – Weinheim.: Wiley & Sons, 2012. – 814 p.
45. Kumar A. P., Depan D., Tomer N. S., Singh R. P.// Progr. Polymer Sci. – 2009. – **34**, №6. – P. 479–515.
46. Thostenson E. T., Li C., Chou T.-W.// Compos. Sci. Tech. – 2005. – **65**, №3-4. – P. 491–516.
47. Mark J.E.//Polymer Eng. Sci. – 1996. – **36**, №24. – P. 2905–2920.
48. Reynaud E., Gauthier C, Perez J.//Rev. Metall. Cah. Inf. Tech. – 1999. – **96**. – P. 169 – 176.
49. Herron N., Thorn D.L.//Adv. Mater. – 1998. – **10**, №15. – P. 1173 – 1184.
50. Calvert P. Potential applications of nanotubes, in: T.W. Ebbesen (Ed.), Carbon Nanotubes.– CRC Press. Boca Raton. FL, 1997. – P. 277 – 292.
51. Pinnavaia, T.J., Beall, G.W. Polymer-Clay Nanocomposites. – New York.: Willey & Sons, 2000. – 349p.
52. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M.I, Gorga E.R.//J. Compos. Mater. – 2006. – **40**, №17. – P. 1511 – 1575.
53. Favier V., Canova G.R., Shrivastava S.C, Cavaille J.Y.// Polymer Eng. Sci. – 1997. – **37**, №10 - P. 1732 -1739.
54. Chazeau L., Cavaille J.Y., Canova G., Dendievel R., Bouterin B. // J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – **71**, №11. – P. 1797 – 1808.
55. Theng B.K. The Chemistry of Clay-Organic Reactions. – New York: Wiley and Sons, 1974. – 343p.
56. Ogawa M., Kuroda K.//Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1997. – **70**, №11. – P. 2593 – 2618.
57. Kryszewski M.// Synthetic Metals. – 2000. – **109**, №.1-3. – P. 47 – 54.
58. Wang Z., Lan T., Pinnavaia T.J.//Chem. Mater. – 1996. – **8**, №9. – P 2200 – 2204.
59. Munzy C.D., Butler B.D., Hanley H.J.M., Tsvetkov F., Pfeiffer D.G.// Mater. Lett. – 1996. – **28**, №4–6. – P. 379–384.
60. Lan T., Pinnavaia T.J.//Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1996. – **435**. – P. 79 – 84.
61. Браун Г. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. – М.: Мир, 1965. – 600 с.
62. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – М.: Химия, 1966. – 158с.
63. Miranda-Trevino J.C., Coles C.A. // Appl. Clay. Sci. – 2003. – **23**, №1–4. – P. 133–139.
64. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов.– Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
65. Theng B.K. Formation and properties of clay-mineral complexes. - Amsterdam, Elsevier, 1979. – 362 p.
66. Грим П.Е. Минералогия глин. – М.: Изд. иностр. л-ры, 1959. – 452с.
67. Van Olphen, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed. New York: Wiley and Sons, 1977. – 318 p.
68. Si M., Hefter J., Song A., Rafailovich, M.H., Sokolow J.C.//J. Adhes. Sci. Tech. – 2005. – **19**, №16. – P. 1459–1479.

69. *Chen H., Zheng M., Sun H., Jia Q.*//Mater. Sci. Eng. – 2007. – **445–446**. – P. 725–730.
70. *Aouinti, L., Belbachir, M.*//Appl. Clay Sci. – 2008. – **39**, № 1–2. – P.78 – 85.
71. *Earley J.W., Osthaus B.B., Milne I.H.*//Am. Mineral. – 1953. – **38**. – P. 707 – 724.
72. *Ramsay, J.D.F., Swanton, S.W., Bunce, J.*//J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1990. – **86**, №23. – P.3919 – 3926.
73. *Ramsay, J.D.F., Lindner, P.*//J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1993. – **89**, №23. – P. 4207– 4214.
74. *Brown A.B.D., Clarke S.M., Rennie A.R.*//Progr. Colloid Polymer Sci. – 1998. – **110**. – P. 80 – 82.
75. *Hoffman U., Endell K., Wilm D.*//Z. Kristallogr. – 1933. – **86**. – P. 340 – 348.
76. *Bailey S.W.*//Clays and Clays Minerals Proc. 14th Nat. Conf. – 1966. – P. 1-23.
77. *Solomon M.J., Almusallam A.S., Seefeldt K.F., Somwangthanaroj A., Varadan P.*// Macromolecules. – 2001. – **34**, №6. – P.1864–1872.
78. *Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G.* Structures and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (Eds.), Handbook of Clay Sci. - Elsevier, Amsterdam, 2006. – P. 19–86.
79. Кристаллохимия и спектроскопия минералов : Сб. науч. тр. / А.С. Поваренных . – Киев: Наук. думка, 1984 . – 147 с.
80. Злочевская Р.И. Связанная вода в глиняных грунтах. – М.: МГУ, 1969. – 198с.
81. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.: Химия, 1985. – 291с.
82. Круглицкий И.И. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. – Киев: Наук. думка, 1968. – 311с.
83. Мюллер А. Химическая петрология. – М.: Мир, 1980. – 387с.
84. Дриц В.А. Структурные и кристаллохимические особенности слоистых силикатов. В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. – М.: Наука, 1975. – 291с.
85. Вертушков Г.Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам. – Л.: Недра, 1984. – 320 с.
86. *Newman, A.C.D.* Chemistry of Clays and Clay Minerals, – New York: Wiley and Sons, 1987. – 480 p.
87. *Weiss A., Lagaly G.*//Kolloid Z. – 1967. – **216-217**, №1. – P.356 – 361.
88. *Doring J., Lagaly G.*//Clay Miner. – 1993. – **28**, №1. – P. 39 – 48.
89. *Pospisil M., Capkova P., Weiss Z., Malac Z., Simonik J.*//Colloid Interface Sci. – 2002. – **245**, №.1 – P. 126–132.
90. *Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P.*//Chem. Mater. – 1993. – **5**, №12. – P.1694 – 1696.
91. *Maegdefrau E., Hofmann U.*//Z. Krist. – 1937. – **98**. – P. 299 – 323.
92. *Marshall C.E.*//Z. Krist. – 1935. – **91**. – P. 433 – 449.
93. Рентгенография основных типов породообразующих минералов. /Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра, 1983. – 359с.
94. *Kakegawa N., Ogawa M.*//Appl. Clay Sci. – 2002. – **22**, №3. – P.137– 144.
95. *Erdem M., Say R., Ersoz A., Denizli A., Tark H.*//Appl. Clay Sci. – 2010. – **47**, № 3-4. – P. 223-228.
96. *Dekany I., Szanto F., Nagy L.G.*//J. Colloid Interface Sci. – 1986. – **109**, №2. – P. 376 – 384.
97. *Gu Z., Song G., Liu W., Wang B., Li J.*//Appl. Clay Sci. – 2009. – **45**, № 1–2. – P.50 –53
98. *Ray S.S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K.*//Macromolecules. – 2002. – **35**, №8. – P. 3104 – 3110.
99. *Maiti P., Yamada K., Okamoto M., Ueda K., Okamoto K.*//Chem. Mater. – 2002. – **14**, №11. – P. 4654 – 4661.
100. *Zhu J., Morgan A.B., Lamelas F.J., Wilkie C.A.*//Chem. Mater. – 2001. – **13**, №10. - P.3774 - 3780.
101. *Gilman J.W., Awad W.H., Davis R.D., Shields J., Harris R.H.Jr., Davis C., Morgan A.B., Sutto T.E., Callahan J., Trulove P.C., DeLongr H.C.* // Chem. Mater. – 2002. – **14**, №9. – P. 3776 – 3785.
102. *Xu W., He P., Chen D.*//Eur. Polymer J. – 2003. – **39**, №3. – P. 617 – 625.
103. *Holesova S., Kulhankova L., Martynkova G. S., Kukutschova J., Capkova P.*// J. Mol. Struct. – 2009. – **923**, №1–3. – P. 85–89.
104. *Blachier C., Michot L., Bihannic I., Barres O., Jacquet A., Mosquet M.*//J Colloid Interface Sci. – 2009. – **336**, №2. – P. 599 – 606.
105. *Pospisil M., Capkova P., Weiss Z., Malac Z., Simonik J.*//J. Colloid Interface Sci. – 2002. – **245**, №1. - P. 126–132.
106. *Lin J.-J., Wei J.-C., Juang T.-Y., Tsai W.-C.*//Langmuir. – 2007. – **23**, № 4. – P. 1995 – 1999.
107. *Krikorian V., Pochan D.J.*//Chem. Mater. – 2003. – **15**, №22. – P. 4317 – 4324.
108. *Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C.* // Chem. Mater. – 2001. – **13**, №10. – P. 3516–3523.
109. *Choi Y.Y., Lee S.H., Ryu S.H.*// Polymer Bull. – 2009. – **63**, №1. – P. 47 – 55.
110. *Sibold N., Dufour C., Gourbilleau F., Metzner M.-N., Lagreve C., Le Pluart L., Madec P.-J., Pham T.-N.*//Appl. Clay Sci. – 2007. – **38**, №1-2. – P. 130–138.
111. *Jordan J.W.*//J. Phys. Colloid Chem. – 1949. – **53**. – P. 294 – 306.
112. *Weiss A.*// Angew. Chem. Internat. Edit. – 1963. – **2**, №3. – P. 134 – 143.
113. Жукова А.И., Вдовенко Н.В., Калашикова Л.Е. // Укр. хим. журн. – 1975. – **41**, № 7 – С. 696 – 699.
114. Морару В.Н., Маркова С.А., Овчаренко Ф.Д. // Укр. хим. журн. – 1981. – **47**, № 10. – С. 1058 – 1064.
115. Ширинская Л.П., Ермоленко Н.Ф. // Коллоид, журн. – 1962. – **21**, № 3 – С. 340 – 343.
116. *Yang J.-H., Han Y.-S., Choy J.-H., Tateyama H.*// J. Mater. Chem. – 2001 – **11**, №4. – P. 1305 – 1312 .

117. *Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P.*//Chem. Mater. – 1994. – **6**, №7. – P. 1017–1026.
118. *Hackett E., Manias E., Giannelis E.P.*//J. Chem. Phys. – 1998. – **108**, №17. – P.7410–7415.
119. *Strawhecker K., Manias E.*//Chem. Mater. – 2000. – **12**, №10. – P. 2943–2949.
120. *Vaia, R.A.; Vasudevan, S.; Krawiec, W.; Scanlon, L.G., Giannelis, E.P.*//Adv. Mater. – 1995. – **7**, №2. – P. 154–156.
121. *Shen Y.-H.*//Chemosphere. – 2001. – **44**, №5. – P. 989–995.
122. *Fermeglia M., Ferrone M., Pricl S.* // Fluid Phase Equilibria. – 2003. – **212**, №1–2. – P. 315–329.
123. *Kuppa V., Foley T.M.D., Manias E.*//Eur. J. Phys. Educ. – 2003. – **12**. – P. 159–165.
124. *Xiao W., Zhan M., Li Z.*//Mater. Des. – 2003. – **24**, №6. – P. 455–462.
125. *Vaia R.A., Giannelis E.P.*//Macromolecules. – 1997. – **30**, №25. – P.7990–8000.
126. *Balazs A.C., Singh Ch., Zhulina E.*//Macromolecules. – 1998. – **31**, №23. – P. 8370–8382.
127. *Balazs A.C., Singh Ch., Zhulina E., Lyatskaya Yu.* // Accounts Chem. Res. – 1999. – **32**, №8. – P. 651–663.
128. *Ginzburg V.V., Singh Ch., Balazs A.C.*//Macromolecules. – 2000. – **33**, №3. – P. 1089–1101.
129. *Pavlidou S., Papaspyrides C.D.*//Progr. Polymer Sci. – 2008. – **33**. – P. 1119–1198.
130. *Chang J.H., Park K.M.*//Polymer Eng. Sci. – 2001. – **41**, № 12. – P. 2226–2230.
131. *Chang J.H., Seo B.S., Hwang D.H.* // Polymer. – 2002. – **43**, №.10. – P. 2969–2974.
132. *Biasci L., Aglietto M., Ruggeri G., D'Alessio A.*// Polymer Adv. Tech. – 1995. – **6**, № 10. – P. 662–670.
133. *Biasci L., Aglietto M., Ruggeri G., Ciardelli F.*// Polymer. – 1994. – **35**, № 15. – P. 3296–3304.
134. *Liu W., Ni Y., Xiao H.*//J. Colloid Interface Sci. – 2004. – **275**, №2. – P. 584–589.
135. *Fu X., Qutubuddin S.*//Mater. Lett. – 2000. – **42**, № 1–2. – P. 12–15.
136. *Fu X., Qutubuddin S.*//Polymer. – 2001. – **42**, № 2. – P. 807–813.
137. *Nese A., Sen S., Tasdelen M.A., Nugay N., Yagci Y.* // Macromol. Chem. Phys. - 2006. – **207**, №9. – P. 820–826.
138. *Tseng C.R., Wu J.Y., Lee H.Y., Chang F.C.*//J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – **85**, № 7. – P. 1370–1377.
139. *Uthirakumar P., Nahm K.S., Hahn Y.B., Lee Y.S.* // Eur. Polymer J. – 2004. – **40**, № 11. – P. 2437–2444.
140. *Uthirakumar P., Song M.K., Nah C., Lee Y.S.*// Eur. Polymer J. – 2005. – **41**, № 2. – P.211–217.
141. *Bottcher H., Hallensleben M.L., Nuss S., Wurm H., Bauer J., Behrens P.*//J. Mater. Chem. - 2002. – **12**, № 5. – P. 1351–1354.
142. *Di J.B., Sogah D.Y.*//Macromolecules. - 2006. – **39**, №15. – P. 5052–5057.
143. *Di J.B., Sogah D.Y.*//Macromolecules. - 2006. – **39** № 3. – P. 1020–1028.
144. *Konn C., Morel F., Beyou E., Chaumont P., Bourgeat-Lami E.*//Macromolecules. - 2007. – **40**, № 21. – P. 7464–7472.
145. *Li C.P., Huang C.M., Hsieh M.T., Wei K.H.*//J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. – 2005. – **43**, № 3. – P. 534–542.
146. *Salem N., Shipp D.A.*//Polymer. - 2005. – **46**, № 19. – P. 8573–8581.
147. *Weimer M.W., Chen H., Giannelis E.P., Sogah D.Y.*//J. Am. Chem. Soc. – 1999. – **121**, № 7. – P. 1615–1616.
148. *Wheeler P.A., Wang J.Z., Mathias L.J.*//Chem. Mater. – 2006. – **18**, № 17. – P. 3937–3945.
149. *Zhang B.Q., Pan C.Y., Hong C.Y., Luan B., Shi P.J.* // Macromol. Rapid Comm. – 2006. – **27**, № 2. – P. 97–102.
150. *Zhao H.Y., Shipp D.A.*//Chem. Mater. – 2003. – **15**, № 14. – P.2693–2695.
151. *Zhao H.Y., Farrell B.P., Shipp D.A.*//Polymer. – 2004. – **45** № 13. – P.4473–4481.
152. *Zhao H.Y., Argoti S.D., Farrell B.P., Shipp D.A.*// J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. – 2004. – **42**, № 4. – P. 916–924.
153. *Kubies D., Pantoustier N., Dubois P., Rulmont A., Jerome R.* // Macromolecules. – 2002. – **35**, № 9. – P. 3318–3320.
154. *Lepoittevin B., Pantoustier N., Devalckenaere M., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jerome R., Dubois P.* // Macromolecules. – 2002. – **35**, № 22. – P. 8385–8390.
155. *Viville P., Lazzaroni R., Pollet E., Alexandre M., Dubois P.* // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – **126**, № 29. – P. 9007–9012.
156. *Yu Y.H., Lin C.Y., Yeh J.M.*//J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – **91**, № 3. – P.1904–1912.
157. *Fan X.W., Zhou Q.Y., Xia C.J., Cristofoli W., Mays J., Advincula R.*//Langmuir. – 2002. – **18**, № 11. – P. 4511–4518.
158. *Zhang F., Wang Y., Chai C.*//Polymer Int. – 2004. – **53**, №9. – P. 1353–1359.
159. *Mahdavian A.R., Ashjari M., Makoo A.B.* // Eur. Polymer J. – 2007. – **43**, №2. – P. 336–344.
160. *Werae T., Patten T.E.* // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – **121**, №32. – P. 7409–7410.
161. *Ke Y., Long C., Qi Z.*//J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – **71**, №7. – P. 1139–1146.
162. *Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Sutto T.E., Delong H.C.*// J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. – 2002. – **40**, №23. – P. 2661–2666.
163. *Imai Y., Nishimura S., Abe E., Tateyama H., Abiko A., Yamaguchi A., Aoyama T., Taguchi H.*//Chem. Mater. – 2002. – **14**, №2. – P. 477–479.
164. *Leu C.M., Wu Z.W., Wei K.H.*//Chem. Mater. – 2002. – **14**, №7. – P. 3016–3021.
165. *Lutkenhaus J.L., Olivetti E.A., Verploegen E.A.,*

- Cord B.M., Sadoway D.R., Hammond P.T.*//Langmuir. – 2007. – **23**, №16. – P. 8515 – 8521.
166. *Kleinfeld E.R., Ferguson G.S.*// Science. – 1994. – **265**. – P. 370 – 373.
167. *Sikka M., Cerini L.N., Ghosh S.S., Winey K.I.*//J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. – 1996. – **34**, №8. – P. 1443 – 1449.
168. *Vaia R.A., Sauer B.B., Tse O.K., Giannelis E.P.*// J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. – 1997. – **35**, №1. – P. 59 – 67.
169. *Tjong S.C., Meng Y., Hay A.S.*//Chem. Mater. – 2002. – **14**, №1. – P. 44 – 51.
170. *Min K.D., Kim M.Y., Choi K.-Y., Lee J.H. Lee S.-G.*//Polymer Bull. – 2006. – **57**, №1. – P. 101 – 108.
171. *Lee J.W., Lim Y.T., Park O.O.*//Polymer Bull. – 2000. – **45**, №2. – P.191 – 198
172. *Wang K.H., Chung I.J. Jang M.C., Keum J.K., Song H.H.* // Macromolecules. – 2002. – **35**, №14. – P. 5529–5535.
173. *Mehta S. Mirabella F. M. Rufener K., Bafna A.*// J. Appl. Polymer Sci. – 2004. – **92**, №2. – P. 928 – 936.
174. *Kaempfer D., Thomann R., Mulhaupt R.*// Polymer. – 2002. – **43**, №10. – P. 2909–2916.
175. *Morgan A.B., Harris J.D.* // Polymer. – 2003. – **44**, №8. – P. 2313–2320.
176. *Hasegawa N., Usuki A.*//J. Appl. Polymer Sci. – 2004. – **93**, №1. – P. 464–470.
177. *Xu W., Liang G., Zhai H., Tang S., Hang G., Pan W.P.* // Eur. Polymer J. – 2003. – **39**, №7. – P. 1467–1474.
178. *Danumah C, Bousmina M., Kaliaguine S.*// Macromolecules. – 2003. – **36**, №22. – P. 8208 – 8209.
179. *Wang Z., Nakajima H., Manias E., Chung T.C.*// Macromolecules. – 2003. – **36**, №24. – P. 8919 – 8922.
180. *Greenland D.J.* // J. Colloid Sci. – 1963. – **18**, №7. – P. 647 – 664.
181. *Ogata N., Kawakage S., Ogihara T.*//J. Appl. Polymer Sci. – 1997. – **66**, №3. – P. 573 – 581.
182. *Jeon H.G., Jung H.-T., Lee S.W., Hudson S.D.*// Polymer Bull. – 1998. – **41**, №1. – P. 107–113.
183. *Ogata N., Jimenez G., Kawai H., Ogihara T.* // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. - 1997. – **35**, №2. – P. 389–396.
184. *Jimenez G., Ogata N., Kawai H., Ogihara T.*//J. Appl. Polym. Sci. – 1997. – **64**, №12. – P. 2211 – 2220.
185. *Kornmann X., Lindberg H., Berglund L.A.* // Polymer. – 2001. – **42**, №4. – P.1303–1310.
186. *Becker O., Varley R., Simon G.* // Polymer.– 2002. – **43**, №16. – P. 4365–4373.
187. *Kornmann X., Berglund L.A., Sterte J.* // Polym. Eng. Sci. – 1998. – **38**, №8. – P. 1351–1358.
188. *LePluart L., Duchet J., Sautereau H.* // Polymer. – 2005. – **46**, №26. – P. 12267–12278.
189. *Chin I.-J., Thurn-Albrecht T., Kim H.-C., Russell T.P., Wang J.* // Polymer. – 2001. – **42**, №13. – P. 5947–5952.
190. *Jiankun L., Yucai K., Zongneng Q., Xiao-Su Y.* // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 2001. – **39**, №1. – P. 115–120.
191. *Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J.* // J. Phys. Chem. Solid. – 1996. – **57**, №6. – P. 1005–1010.
192. *Liu W., Hoa S.V., Pugh M.* // Compos. Sci. Tech. – 2005. – **65**, №15-16. – P. 2364–2373.
193. *Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J.* // Chem. Mater. – 1995. – **7**, №11. – P. 2144–2150.
194. *Zilg C., Mulhaupt R., Finter J.* // Macromol. Chem. Phys. – 1999. – **200**, №3. – P.661–670.
195. *Becker O., Varley R.J., Simon G.P.* // Eur. Polym. J. – 2004. – **40**, №1. – P.187–195.
196. *Hackman I., Hollaway L.* // Compos. Appl. Sci. Manuf. – 2006. – **37**, №8. – P.1161–1170.
197. *Wang K., Chen L., Wu J., Toh M.L., He C., Yee A.F.* // Macromolecules. – 2005. – **38**, №3. – P. 788 – 800.
198. *Yen, V., James, M.*//J. Appl. Polymer Sci. – 2001. – **81**, №6. – P. 1391 – 1399.
199. *Leszczynska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.*//Thermochim. Acta. – 2007. – **453**, №2. – P. 75 – 96.
200. *Leszczynska A., Njuguna J., Pielichowski K., Banerjee J.R.*//Thermochim. Acta. – 2007. – **454**, №1. – P. 1–22.
201. *Guo B., Jia D., Cai C.*//Eur. Polymer J. – 2004. – **40**, №8. – P. 1743 – 1748.
202. *Semenzato S., Lorenzetti A., Modesti M., Ugel E., Hrelja D., Besco S., Michelin R.A., Sassi A., Facchin G., Zorzi F., Bertani R.*//Appl. Clay Sci. – 2009. – **44**, №1–2. – P. 35 – 42.
203. Pat.547507(A) New Zeland, IC<sup>8</sup> C01B33/24. Hybrid organic / inorganic polymers, and compositions thereof useful for producing flame retardant coatings for timber / Kurentsir S.-C. K.; Weng L.; Taylor A. H. – Publ. 26.03.2010
204. Pat.2010036029(A1) USA, IC<sup>8</sup> C08K5/54. Polymer-(organo)clay composite, composition comprising the composite, sheet-like material comprising the composite or the composition, and process for production of polymer-(organo)clay composite/ Toru Y.; Tomohiro K., Akira M. – Publ. 11.02.2010.
205. *Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R.Jr.* // Chem. Mater. – 2000. – **12**, №7. – P. 1866–1873.
206. *Morgan A.B., Richard L.H.*//Fire Mater. – 2002. – **26**, №6. – P. 247 – 253.
207. *Wang S., Hu, Y., Zong R., Tang Y., Chen Z., Fan W.* // Appl. Clay Sci. – 2004. – **25**, №1–2. – P. 49 – 55.
208. *Changwoon N., Hyune J., Joong-Hee L.*// Polymer Adv. Tech. – 2002. – **13**, №9 – P. 649 – 652.
209. *Kim J.-T., Oh T.-S., Lee D.-H.*//Polymer Int. – 2004. – **53**, № 4. – P. 406 – 411.
210. *Adame D., Beall G.W.*//Appl. Clay Sci. – 2009. – **42**, №3–4. – P. 545 – 552.
211. *Chang K.-C., Chen S.-T., Lin H.-F., Lin C.-Y.,*

- Huang H.-H., Yeh J.-M., Yu Y.-H. // Eur. Polymer J. – 2008. – **44**, №1. – P. 13 – 23.
212. Scherer C. PA Film grade with improved barrier properties for flexible food packaging applications in: Proceedings of the New plastics 99, London, 2-4 February 1999. – P. 56.
213. Tortora M., Gorrasia G., Vittoria V., Gallib G., Ritrovatib S., Chiellinib E. // Polymer. – 2002. – **43**, №23. – P. 6147 – 6157.
214. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. – 2002. – **44**, №5. – С.802 – 808.
215. Pat.5910523 USA, IC<sup>7</sup> C08K9/06. Polyolefin nanocomposites/Hudson S.D. – Publ. 08.06.1999.
216. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Mater. Res. – 1993. – **8**, №5. – P. 1185 – 1189.
217. Liu L.M., Qi Z.N., Zhu X.G. // J. Appl. Polymer Sci. – 1999. – **71**, №7. – P. 1133 – 1138.
218. Lagaly G. Smectic clays as ionic macromolecules, in: A. D. Wilson, H. J. Prosser (Eds.), Development in Ionic Polymers. - Elsevier, London, 1986. – P. 77-140.
219. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. – М.: Наука, 1974. – 312с.
220. Yang Y., Zhu Z.-K., Yin J., Wang X.-Y. // Polymer. – 1999. – **40**, №15. – P. 4407 – 4414.
221. Bazhenov S.L. // J. Mater. Sci. – 1997. – **32**, №3. – P. 797 – 802.
222. Noh M.W., Lee D.C. // Polym. Bull. – 1999. – **42**, №5. – P. 619 – 626.
223. Messersmith P.B., Giannelis E.P. // J. Polymer Sci.: Part A Polymer Chem. – 1995. – **33**, №7. – P. 1047 – 1057.
224. Harris D.J., Bonagamba T.J., Schmidt-Rohr K. // Macromolecules. – 1999. – **32**, №20. – P. 6718 – 6724.
225. Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R. // Polymer. – 2001. – **42**, №23. – P. 9513 – 9522.

Надійшла до редакції 29 жовтня 2012 р.

## Наноккомпозиты на основе полимеров и слоистых силикатов

Д.А. Мишуров<sup>1</sup>, В.Л. Авраменко<sup>1</sup>, А.А. Бровко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

2, ул. Фрунзе, Харьков, 61002, Украина

<sup>2</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Обзор посвящен достижением в области создания полимер-силикатных наноккомпозитов. Обобщены основные методы получения, детально описаны их физико-химические свойства и морфология слоистых силикатов, а также методы их химической модификации как условия для получения наноккомпозитов с заданными свойствами*

**Ключевые слова:** наноккомпозит, слоистые силикаты, модификация, монтмориллонит, полимер.

## Nanocomposites on based of polymers and layered silicates

D.O. Mishurov<sup>1</sup>, V.L. Avramenko<sup>1</sup>, O.O. Brovko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National technical university «Kharkov polytechnic institute»

2, Frunze str., Kharkiv, 61002, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of macromolecular chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*A review is devoted to progress in the field of polymer-silicate nanocomposites. The main methods of obtaining and their properties are described. Physics-chemical properties and morphology of layered silicates, and methods as well are described in detail, their chemical modification, as a condition for the production of nanocomposites with the set properties*

**Key words:** nanocomposites, layered silicates, modification, montmorillonite, polymer.