УДК 691.175.2:620.3

НАНОКОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ (ОБЗОР)

С. С. ПЕСЕЦКИЙ, С. П. БОГДАНОВИЧ⁺, Н. К. МЫШКИН

ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32a, 246050 г. Гомель, Беларусь.

В обзоре систематизированы результаты исследований по технологии, особенностям структуры и свойств полимер/глинистых нанокомпозитов, получаемых компаундированием в расплавах термопластов. Особое внимание уделено анализу влияния модифицирования наноглин обработкой их поверхностно-активными веществами на свойства нанокомпозитов, специфике получения материалов при использовании полярных и неполярных термопластов и смесей полимеров. Проанализировано влияние технологических факторов и специальных приемов компаундирования на степень диспергирования глин, структурную морфологию и свойства нанокомпозитов. Охарактеризованы пути получения материалов с контролируемой морфологией и высокой степенью расслаивания агрегатов наноглин, а также специальные свойства нанокомпозитов, тенденции в области их технологии и перспективы применения.

Ключевые слова: нанокомпозит, слоистый глинистый силикат, наноглина, термопласт, поверхностноактивное вещество.

Введение

Прошло 30 лет с тех пор когда в концерне Тоуоtа (г. Тоёта) под руководством японских ученых А. Окада (А. Okada) и А. Узуки (А. Usuki) был создан нанокомпозит (гибрид) на основе полиамида 6 (ПА6) и глины [1, 2].

Этот материал был получен путем синтеза ПА6 в присутствии небольшого количества слоистого глинистого силиката (СГС) — Na+-монтмориллонита. С тех пор количество научных публикаций, патентов в этой области росло экспоненциально (например, в 2005 г. число публикаций превысило 500 [3]).

Следует отметить, что «нанокомпозиты» и «нанотехнологии» к моменту открытия наноматериалов полимер/глина не являлись принципиально новыми для науки о полимерах, так как в более ранних исследованиях (до принятия терминологии нанотехнологий) использовали наномасштабы, но эти работы не относили специально к нанотехнологиям. В качестве примеров можно отметить, что полимерные смеси с разделенными фазами зачастую имеют размер дисперсной фазы наноразмерного диапазона; размеры доменов в блок-сополимерах обычно находится на наномас-

штабном уровне; асимметричные мембраны часто имеют пористую структуру с нанометровыми размерами пор; размеры зон межфазного контакта в смесях полимеров и наполненных композитах также расположены в нанометровом диапазоне. Усиление сажей эластомеров, коллоидная модификация кремнезема, а также природно встречающееся усиление волокна (например, диаметр волокон асбеста имеет наноразмеры), органонеорганические нанокомпозиты, основанные на золь-гель превращениях - это фактически нанообъекты, которые являлись предметом исследований в течение десятилетий. В общем, наноразмерный масштабный диапазон (1-100 нм) - это переходная зона между макроуровнем и молекулярным уровнем. Интерес к нанокомпозитам на полимерной матрице, возник первоначально именно на основании работ японских исследователей по полимер/глинистым материалам.

В полимер/глинистых нанокомпозитах (н-ПКМ) небольшое количество СГС произвольным образом и однородно диспергировано в полимерной матрице. В отформованном состоянии механические, термические, барьерные и другие свойства н-ПКМ являются существенно улучшенными по сравнению со свойствами чистых полимеров

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

или обычных композитов. Полученные результаты оказались поразительными и по крайней мере первоначально были рассмотрены как неожиданные, обусловленные «нано-эффектом». Они стали широко известными после того, как был напечатан ряд обстоятельных обзоров по технологии, структуре и свойствам данных материалов [4–13]. Разработка технологии и синтез нанокомпозита ПА6/глина послужили началом нового направления в области нанокомпозитов, что расширило сферу науки о полимерах, включая получение, структуру материалов и межфазных границ, и привело к новым применениям материалов на основе высокополимеров в автомобильной, электротехнической и продовольственной промышленностях. Легковые автомобили, оснащенные деталями из н-ПКМ были выпущены в 1989 г., всего через 4 года после открытия нанокомпозита ПА6/глина.

За последние 15–20 лет в различных лабораториях получены н-ПКМ на основе десятков полимеров и слоистых силикатов, многие из которых обладают уникальными свойствами. Результаты этих исследований постоянно обобщаются и анализируются в оригинальных обзорах и монографиях [14–22]. Они охватывают практически все типы полимеров и олигомеров – термореактивные, термопластичные, различные эластомеры и каучуки, шинные резины [21, 22]. Значительный интерес к этим материалам вызван, прежде всего, стремлением получить н-ПКМ, обладающие низкой стоимостью и по комплексу свойств, превосходящих традиционные полимерные материалы.

Важнейшими (критичными) факторами, влияющими на степень интеркалирования (расслаивания) глинистых частиц в полимере и проникновения макромолекул в межслоевое пространство минерала, являются природа поверхностно-активного вещества (ПАВ), использованного для обработки (органомодифицирования) глины и межфазные взаимодействия между органоглиной и полимерной матрицей.

Отличительной особенностью н-ПКМ является тот факт, что комплекс их уникальных свойств проявляется лишь при сравнительно низких концентраций СГС в полимере. При условии диспергирования наночастиц СГС произвольным образом и однородно в полимерной матрице, образуется огромная межфазная граница и можно ожидать интенсивных межфазных взаимодействий. Если наночастицы силиката находятся в подобном состоянии, то необходимо избегать непосредственного контакта между ними. Форма частиц СГС в целом является неправильной. Для упрощения задачи А. Окада и А. Узуки предположили, что она является тетраэдрической. При условии, что наночастица силиката имеет линейные размеры 1×100×100 нм и все грани соприкасаются между собой, верхний предел их концентрации соответствует ≈7,5 мас.% для нанокомпозитов.

При соприкосновении всех вершин в основании тетраэдра, верхний предел концентрации силиката составляет 1,5 об.% (3,8 мас.%). Поэтому был сделан вывод о том, что верхний предел содержания глины в н-ПКМ должен составлять лишь несколько процентов. Было доказано, что малое количество глины имеет ключевое значение для нанокомпозитов. Затем экспериментально было установлено, что подобные нанокомпозиты могут быть получены, когда содержание глины не превышает 5 мас.% [3].

Методы получения нанокомпозитов полимер/глина делятся на три основные группы: введение полимера из раствора, полимеризация (поликонденсация in situ) и смешение в полимерном расплаве. Последний метод, имеет очевидные преимущества. Компаундирование в расплаве впервые использовано в работах R. A. Vaia с сотрудниками [23-25]. В 1998 г. полностью расслоенный н-ПКМ по свойствам примерно соответствующий материалу, произведенному методами полимеризации, получен методом смешения, используя двухшнековый экструдер при оптимальных значениях давления и сдвиговых воздействий на расплав [26–27]. Таким образом, производство н-ПКМ методом смешения в расплаве было успешно реализовано через 13 лет после открытия метода полимеризации. При этом стало возможным производить разнообразные нанокомпозиты, прежде всего, на основе гомополимеров и сополимеров полиамидов.

Следует отметить, что, несмотря на большое число оригинальных публикаций, в которых рассматриваются отдельные вопросы технологии, структуры и свойств н-ПКМ, получаемых компаундированием в расплавах термопластов, свежая обзорная информация в данной области весьма ограничена и затрагивает, главным образом, только отдельные типы н-ПКМ [15, 28–30], что затрудняет анализ общей ситуации и перспектив развития этого направления. В настоящей работе сделана попытка анализа и обобщения опубликованных результатов исследований, рассмотрения важнейших направлений развития технологии н-ПКМ, получаемых компаундированием в расплавах термопластов.

Краткая характеристика наноглин

Слоистые наноматериалы, представляющие интерес для получения н-ПКМ, должны иметь слоевую структуру с толщиной отдельных пластин приблизительно 0,7–2,5 нм [4]. Неполный перечень подобных слоистых минералов приведен в табл. 1 [13].

Слоистые силикаты, обычно используемые для получения нанокомпозитов – монтмориллонит (ММТ), гекторит и сапонит – относятся к серии 2:1 глинистых минералов или филлосиликатов (phyllosilicates). Они обладают двумя важными свойствами: способностью диспергироваться в

Смектитовые глины	Монтмориллонит (ММТ), бентонит (ВТ), нонтронит, бейделлит, волконскоит, гекторит (НТ) сапонит, сепиолит, стевенсит, сауконит, собокит, свинфордит, кенияит			
Синтетические глины	Например, гекторит, $MgO(SiO_2)_s(Al_2O_3)_a(AB)_b(H_2O)_x$, где AB это ионная пара, а именно: NaF			
Слоистые кремниевые кислоты	Канемит, макатит, октосиликат, магадиит, кенияит, слоистые органосиликаты			
Другие глины	Слюды, вермикулит, иллит, ледикит, трубчатый аттапульгит и др.			
Минеральные слоистые	Например, брусит: Mg(OH) ₂ , или гиббсит: Al(OH) ₃			
гидроксиды				
Слоистые двойные гидроксиды	$[M^{+2}_{(1-X)}M^{+3}_{X}(OH)_{2}]^{Y+}(A^{n-Y/n})$ mH ₂ O, например, Mg ₆ Al ₃₋₄ (OH) ₁₈₋₈ (CO ₃) ₁₋₇ H ₂ O;			
(LDHs)	или Zn ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ nH ₂ O			
Слоистые алюмино-фосфаты	Например, минеральный ALPO (берлинит), Al ₄ (PO ₄) ₃ (OH) ₃ ·9H ₂ O (вантасселит),			
	или от гидротермального синтеза H ₃ PO ₄ +Al(OH) ₃ со структурно составляющими агентами			
М ⁺⁴ фосфаты или фосфонаты	M ⁺⁴ =Ti, Zr или Sn; например, α-форма: Zr(HPO ₄)·2H ₂ O; γ-форма: ZrPO ₄ O ₂ P(OH) ₂ ·2H ₂ O;			
	λ-форма; ZrPO ₄ XY (X и Y анионные или нейтральные лиганды) и т.д.			
Хлориды	FeCl ₃ , FeOCl, CdI ₂ , CdCl ₂			
Халькогениды	TiS_2 , MoS_2 , MoS_3 , $(PbS)_{1\cdot18}(TiS_2)_2$			
Цианиды	Ni(CN) ₂			
Оксиды	$H_2Si_2O_5, V_6O_{13}, HTiNbO_5, Cr_{0.5}V_{0.5}S_2, W_{0.2}V_{2.8}O_7, Cr_3O_8, MoO_3(OH)_2, V_2O_5, VOPO_4-2H_2O_7$			
	$CaPO_4CH_3$ - H_2O , $MnHAsO_4$ - H_2O , $Ag_6Mo_{10}O_{33}$ ит.д.			
Другие	Графит, оксид графита, нитрид бора (BN) и т.д.			

Таблица 1 - Слоистые наноматериалы, потенциально пригодные для применения в полимерных нанокомпозитах

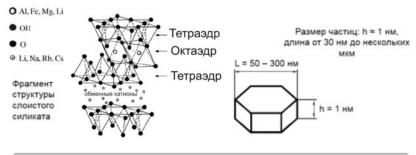
объеме полимера до отдельных слоев (толщина слоя около 1 нм, боковые размеры от 30 нм до нескольких микрометров) и возможностью регулирования химической активности посредством реакций ионного обмена с органическими и неорганическими катионами. Зазор между слоями (называемый межслоевым пространством или галереей) может изменяться при ионном обмене.

Соотношение сторон (аспектное или характеристическое отношение) в коммерческой органоглине (глине, обработанной ПАВ) монтмориллонитного типа равно, примерно 280 ($p = d/h \approx 280$, где d – диаметр и h – толщина отдельной пластинки глины). Средняя пластинка смектитовой глины имеет толщину примерно 1 нм, ширину 150 нм и длину 500 нм. Аспектное отношение в коммерческих синтетических глинах может достигать до 6000. В природных глинах имеется три типа основных загрязнений: наличие пластинок, содержащих кристаллографические дефекты, примеси песка (приблизительно от 0,3 до 2,0 мас.%, глав-

ным образом, из частиц кварца, имеющих диаметр, по крайней мере, 300 нм) и наличие аморфных силикатов [13]. Природный ММТ имеется в большом количестве, и он относительно недорогой, но его главным недостатком является то, что это минерал переменного состава, насчитывающий значительное количество загрязнений. Поэтому для приготовления н-ПКМ требуются модификации ММТ, подвергнутые тщательной очистке от загрязнений.

Нестабильность свойств н-ПКМ может обусловливаться вследствие структурного (распределение частиц по размерам и соотношение сторон), а также химического (реакционная способность поверхности) непостоянства. Вследствие этого возникает растущий интерес к синтетическим или, по крайней мере, полусинтетическим слоистым материалам с хорошо контролируемыми физическими и химическими свойствами [13].

Особенности химической структуры СГС представлены на рис. 1. Глина, известная как мон-



2:1 филлосиликат	Химическая формула	Емкость катионного обмена, мг-экв/100г	Длина частиц, нм
Монтмориллонит	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100 - 150
Гекторит	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200 - 300
Сапонит	$M_xMg_6(Si_{8-x}AI)_xSi_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50 - 60

M – одновалентный катион; x = 0.5 - 1.3

Рисунок 1 – Важнейшие типы СГС и особенности их химической структуры

тмориллонит, представляет собой кристаллический материал, состоящий из пластинок с внутренним октаэдрическим слоем оксида алюминия (глинозема), расположенным между двумя силикатными тетраэдрическими (четырехгранными) слоями силиката (диоксида кремния, кремнезема) [31]. Как видно из рис. 1, октаэдрический слой может рассматриваться как пластинка оксида алюминия, где несколько атомов алюминия заменены магнием. Различие в валентностях А1 и Мд создает отрицательные заряды, распределяемые в плоскости пластинок, которые уравновешиваются положительными противоионами (как правило ионами Na⁺), расположенными между пластинками (в галереях). В естественном состоянии эта глина существует как скопления многочисленных пластинок. Гидратация ионов натрия вызывает расширение галерей и набухание глины; более того, данные пластинки могут быть полностью диспергированы в воде. Ионы Na⁺могут быть обменены на органические катионы, например катионы аммония, связанные с углеводородными радикалами в структуре аммонийных ПАВ, вследствие чего образуется так называемая органомодифицированная глина или органоглина [32–57].

Степень отрицательного заряда глины характеризуется емкостью катионного обмена (ЕКО). Расстояние между отдельными пластинками глины d_{001} , определяемое рентгенографически, для полностью сухого натриевого монтмориллонита составляет 0,96 нм, а толщина отдельной пластинки равна 0,94 нм [31, 36].

В то время как толщина пластинок монтмориллонита - это хорошо определяемый кристаллографический размер, то боковые размеры нет. Они зависят от того, как пластинки росли из раствора в процессе их формирования. Многие авторы сильно преувеличивают величину бокового размера, указывая его на уровне микрометров или даже десятков микрометров. Обычно используемый для получения н-ПКМ природный монтмориллонит был точно охарактеризован путем депонирования пластинок на поверхности слюды из очень разбавленной суспензии, и последующего измерения боковых размеров с помощью атомной силовой микроскопии [39]. Установлено, что наиболее вероятный боковой размер пластин ММТ составляет 100-200 нм.

Важно отметить, что за счет протекания различных интеркаляционных процессов при обработке глин ПАВ им удается придавать уникальные физико-химические свойства. Химические процессы, происходящие на поверхности глинистых частиц, могут регулироваться за счет осуществления реакций ионного обмена с различными неорганическими и органическими катионами, что позволяет, как будет показано ниже, управлять межфазным взаимодействием с макромолекулами разных типов. Правильный выбор ПАВ и процесса обработки ими глин является одним из

ключевых моментов в технологии н-ПКМ [4].

Методы анализа н-ПКМ

При введении глины в полимерную матрицу потенциально могут быть получены материалы с тремя различными типами структур (рис. 2): микрокомпозиты с разделенными фазами, интеркалированные и эксфолиированные нанокомпозиты [5, 40].

Если макромолекулы не проникают в межслоевое пространство глины, то глина в полимере будет находиться в форме упакованной структуры, называемой тактоидом. При этом образуется микрокомпозит с раздельными фазами. Свойства подобных композитов мало отличаются от свойств обычных традиционных композитов с добавками дисперсных минеральных наполнителей. Если макромолекулы или их фрагменты располагаются в промежутках между отдельными слоями глины, то в результате компаундирования образуются интеркаляционные нанокомпозиты. В подобном состоянии глина сохраняет свою упорядоченную многослойную морфологию. При этом за счет наличия между частицами полимера происходит некоторое увеличение расстояния между отдельными слоями глины. При более полном проникновении цепных макромолекул в галерею глина может полностью разделиться на отдельные слои толщиной порядка 1 нм. Если отдельные слои глины разделены прослойками полимера, равномерно распределенными в полимерной матрице, то в этом случае образуется эксфолиированный нанокомпозит. Следует отметить, что в реальных условиях часто получают нанокомпозиты на основе полимера и глины, которые обладают смешанной морфологией, в таких материалах одновременно наблюдается все три типа распределения наполнителя в объеме полимерного материала.

Для анализа характера распределения глины в полимерной матрице пользуются чаще всего методами широкоугловой рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Рентгенографически определяется расстояние между отдельными слоями, как в исходной глине, так и в получаемых композитах. Значение угла дифракции θ связывается со средней величиной расстояния между слоями наполнителя d уравнением Брэгга: $\lambda = 2d\sin\theta$, где $\lambda - длина волны ис$ пользуемого рентгеновского излучения. Кроме того, ширина дифракционных пиков является мерой степени упорядоченности слоев в упакованной структуре, а интенсивность пиков предоставляет статистическую информацию относительно количества слоев в многослойной структуре (концентрации нерасслоенной глины). Слоевая структура может быть проанализирована с помощью метода дифракции рентгеновского излучения в том случае, если слои располагаются параллельно и примерно на одинаковом расстоянии друг от

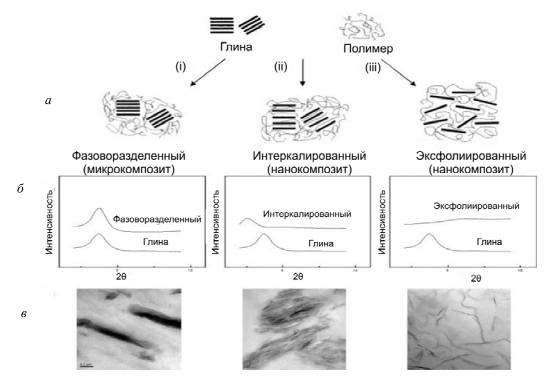


Рисунок 2 — Варианты структуры полимер глинистых композитов [40]: a — схематическое изображение морфологии: (i) — микрокомпозит с разделенными фазами; (ii) — интеркалированный нанокомпозит; (iii) — эксфолиированный нанокомпозит; δ — типичные рентгеновские дифракционные кривые; a — фотографии, полученные методом ПЭВМ

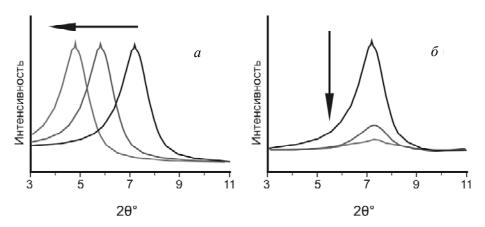


Рисунок 3 — Два механизма интеркалирования наноглины в объеме полимера; максимумы на кривых — угловое положение отражения 001: a — увеличение межслоевого расстояния за счет проникновения макроцепей в галерею; δ — расслаивание глины за счет сдвигового перемешивания в расплаве

друга. В эксфолиированных нанокомпозитах происходит полное разделение исходной структуры
наполнителя (расслоение) и распределение их в
полимерной матрице неупорядоченным образом.
Поэтому при анализе подобных материалов методом дифракции рентгеновского излучения на дифрактограммах, характерные для исходной кристаллической структуры, пики не обнаруживаются. Что же касается интеркаляционных нанокомпозитов, то в результате проникновения (интеркаляции) полимерного материала в промежутки между слоями происходит увеличение расстояния
между отдельными слоями глины. Если частицы
глины слабо связаны с полимерной матрицей, то
пик дифракции излучения обычно наблюдается

примерно при тех же значениях угла, что в образцах глины при отсутствии полимера (рис. 2, δ).

При рентгеноструктурном анализе степени эксфолиирования наноглин можно наблюдать два варианта изменений дифракционных кривых (рис. 3): смещение углового положения рефлекса 001 в малоугловую область (рис. 3, a), что является следствием проникновения макроцепей в галерею, и уменьшение интенсивности дифракционного пика из-за механического расслаивания частиц глины под действием сдвиговых усилий (рис. 3, δ).

Метод рентгенографии позволяет проанализировать величину расстояния между слоями наполнителя, как в самих глинах, так и в композитах на их основе. Тем не менее, с помощью информации, полученной этим методом, невозможно сделать какие-либо выводы относительно пространственного распределения слоев наполнителя в полимерной матрице. Поэтому результаты, полученные методом рентгенографии, обычно дополняются данными ПЭМ, что позволяет оценить размеры и характер распределения частиц наполнителя в полимерной матрице.

При интерпретации полученных данных следует учитывать ряд особенностей, которые могут поставить под сомнение правильность выводов [41, 42]. Как показано на рис. 2, органоглина имеет характерный максимум, указывающий на отделение пластин друг от друга на расстояние d_{001} . Наличие такого же максимума в н-ПКМ – это неопровержимое подтверждение того, что нанокомпозит содержит тактоиды органоглины. Однако отсутствие максимума - это не полное доказательство наличия полностью расслоенной структуры [42]. При интерпретации этих данных нужно учитывать многие факторы. Так если чувствительность прибора низкая, то существующий максимум может не проявляться. Когда тактоиды внутренне не упорядочены или не достаточно хорошо выровнены по отношению друг к другу, интенсивность максимума будет низкой и он может вообще отсутствовать. Эти моменты были хорошо проиллюстрированы с помощью анализов полиолефиновых нанокомпозитов, в которых глина полностью не расслаивается, подвергнутых литью под давлением [43, 44]. Рентгеновское сканирование поверхности формованного образца выявляет максимум, указывающий на присутствие тактоидов. Однако после механического удаления поверхностного слоя образцов последующие сканирования поверхности их сердцевины может не выявить максимум, потому что в середине образца тактоиды располагаются более хаотично, чем в поверхностном слое [43, 44]. Однако после увеличения чувствительности прибора максимум на дифрактограмме фиксируется.

В некоторых случаях сканированием с помощью широкоуглового рассеивания рентгеновских лучей можно выявить сдвиг в угловом расположении максимума, относящийся к чистой органоглине. Максимум может сдвинуться к меньшим углам (большему межслоевому расстоянию d_{001}), что обычно используется как доказательство «интеркаляции» полимера в галереях [5, 7, 24, 25, 34, 45]. Однако обратный сдвиг (смещение пика в область больших углов) также может иметь место, и это обычно связано с потерей несвязанного (не хемосорбированного на поверхности частиц) ПАВ из галереи или с термораспадом поверхностноактивного вещества [46, 47]. Все эти процессы могут возникнуть в совокупности, вызывая неопределенность в оценке интеркаляции.

По мнению многих авторов малоугловое рассеивание рентгеновских лучей может быть более

информативным, чем широкоугловое [48-53]. Однако данный метод не был широко использован, за исключением отдельных лабораторий, видимо потому, что большинство исследовательских центров не имеют устройств для малоуглового рассеивания рентгеновских лучей или опыта в интерпретации результатов. Другие методы, такие как ядерный магнитный резонанс (ЯМР) в твердом состоянии и нейтронное рассеивание, также ограниченно использовались для исследования дисперсии глины [54-60]. ЯМР результаты соответствуют снимкам ПЭМ, однако, следует отметить, что преимущество ЯМР заключается в том, что он позволяет получить данные типичные для всего образца и обеспечивает их точную количественную интерпретацию [54–57, 59].

Прямой путь визуализации морфологии нанокомпозита – с помощью ПЭМ требует очень тщательной подготовки, но может давать количественную информацию. Использование ПЭМ часто критикуется, потому что она выявляет морфологию в очень маленькой области. Этот недостаток можно преодолеть путем снятия фотографий при различных увеличениях и с различных местоположений и ориентаций, пока морфологическая картина не будет достоверной. При использовании ПЭМ для анализа н-ПКМ полимер/глина нужно использовать только подходящий микротом для получения срезов. Когда эксфолиация глины завершена, то на фотографиях ПЭМ можно увидеть пластинки глины толщиной ≈1 нм, как темные линии (срез микротома перпендикулярен пластинкам). Анализ фотографии может использоваться, чтобы подсчитать количественно распределение длин пластинок, но значимые статистические данные требуют анализа нескольких сотен частиц [36, 61, 62]. Однако необходимо помнить, что наблюдаемые размеры отражают произвольный срез нерегулярной пластинки, и при этом весьма редко можно увидеть максимальный размер [63, 64]. Таким образом, наблюдаемое с помощью ПЭМ распределение размеров пластин, дает меньшие значения, чем истинные размеры.

Сложности возникают при подсчете среднего соотношения сторон частиц, когда имеется распределение длины и толщины. Во-первых, можно подсчитать среднее количество, среднюю массу или другие характеристики распределения [36, 62]. Во-вторых, можно усреднить соотношения сторон или отдельно усреднить длины и толщину и подсчитать соотношение сторон из этих средних значений [62]. ПЭМ может быть использована, чтобы оценить и даже количественно определить ориентацию частиц и кривизну, и эта информация может, в принципе, быть применена в соответствующих моделях, чтобы выяснить их влияние на те или иные характеристики [12].

Особенности компаундирования в полимерных расплавах

Преимущества метода

Как уже упоминалось, для большей части полимеров, особенно термопластичных, применение технологий получения н-ПКМ, основанных на совмещении процессов синтеза макромолекул и введения наноглин, а также интеркалировании из раствора связано с ограничениями, так как подходящие мономеры, как и растворители для полимер/силикатной системы не всегда доступны. Кроме того, полученные н-ПКМ могут оказаться не пригодными для переработки по промышленным технологиям. Следует отметить также, что производство н-ПКМ методами полимеризации ограничено лишь крупными производителями полимеров. Данные недостатки предопределили необходимость проведения интенсивных разработок, направленных на научное обоснование метода прямого интеркалирования наноглин в полимерных расплавах, который является наиболее универсальным и экологически безопасным среди всех методов получения полимер/глинистых нанокомпозитов [9, 12, 65].

Получение н-ПКМ путем интеркалирования макромолекул из расплава включает операцию смешения полимерного связующего и СГС выше температуры плавления (вязкого течения) полимера. Во время смешения полимерные цепи диффундируют из расплава в галереи между силикатными слоями, что схематично показано на рис. 4 [15, 23–25, 66].

Преимущества технологии получения нанокомпозитов компаундированием в расплаве являются достаточно важными, что сделало этот метод наиболее перспективным, поскольку при его использовании значительно расширяются коммерческие возможности производства разнообразных н-ПКМ [15, 67-69]. Компаундирование в расплаве может оказаться значительно более экономичным и более простым в практической реализации, чем обычная полимеризация. Этот метод сводит до минимума капитальные затраты, учитывая возможность его реализации при использовании компаундирующего оборудования. При этом представляется возможным использовать серийное экструзионное и смесительное оборудование. Производители н-ПКМ получают больше возможностей по созданию широкого ассортимента конечных продуктов за счет варьирования природы

полимера, органоглины, ее концентрации и модифицирующих добавок. Компаундирование в расплаве является экологически безопасным, в связи с исключением использования растворителей [67–69].

Следует отметить, что большинство термопластичных полимеров, включая полиамиды (ПА) [36, 37, 65, 70, 71], полиэтилентерефталат (ПЭТ) [72], вторичный (рециклинговый) ПЭТ [73], сополимер этилена и винилацетата [74, 75], термопластичный полиуретан [76], полиолефины [77, 78], полилактиды [74, 80], поликапролактон [81, 82], смеси термопластов [16], эластомеры, включая шинные резины [83], и др., использовали для изучения формирования н-ПКМ путем интеркалирования в расплаве.

Ниже приведена информация о влиянии различных факторов на компаундирование полимер/глинистых нанокомпозитов в расплаве, описаны отдельные приемы, позволяющие получать конечные продукты улучшенного качества.

Термодинамические аспекты

Прогнозирование возможных вариантов формирования полимер-силикатных нанокомпозитов путем компаундирования в расплаве осложняется влиянием разнообразных факторов на их структуру и свойства. К ним относятся энергетические изменения, возникающие в результате проникновения полимера в галереи глин, изменение зазоров между слоями силиката, а также параметров, связанных с внутримолекулярным взаимодействием между слоями силикатов, и межфазными взаимодействиями полимер/глина.

Ключевые вопросы, на которые следует обратить первоочередное внимание при рассмотрении специфики полимер/глинистых н-ПКМ: почему использование отдельных составов способствует получению интеркалированных гибридов, в других случаях получают расслоенные композиты, а иные являются несмешиваемыми, образуя микрокомпозиты; каким образом плотность упаковки и длина цепи алкиламмониевых цепей в органосиликатном слое, заряд силиката или наличие специфических функциональных групп в полимере оказывают влияние на формирование н-ПКМ и смешиваемость; каким образом температура или сдвиговые воздействия на расплав влияют на компаундирование; как тип связывания на поверхности раздела полимер/силикат (например, водородная связь, диполь-дипольное, ван-дер-

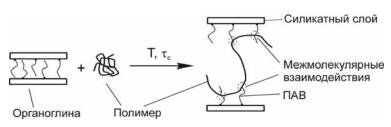


Рисунок 4 – Схема взаимодействия макромолекул в расплаве с органоглиной [15]

ваальсовы или ковалентное взаимодействия) влияют на свойства материалов [9].

С точки зрения термодинамики расслаивание глины должно происходить при отрицательном значении свободной энергии в смесях полимер/глина: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. В процессе формирования нанокомпозита молекулы ПАВ приобретают большую конформационную свободу по мере роста объема межслоевого пространства, в то время как макромолекулы из расплава переходят в узкий зазор между наночастицами и их подвижность снижается. Суммарное изменение энтропии ΔS в системе глина-ПАВ-полимер оказывается отрицательным. Поэтому для получения термодинамически стабильного нанокомпозита необходимо, чтобы энергетические взаимодействия в системе компенсировали энтропийный барьер. В противном случае будет происходить фазовое разделение компонентов и формироваться обычный микрокомпозит. В связи с этим способность полимера к проникновению в межслоевое пространство и конформационное поведение макромолекул в нем в первую очередь определяются полярностью макромолекул, типом использованных глин и ПАВ для их органомодифицирования, а также технологией компаундирования, и, прежде всего, степенью воздействия тепловых и силовых факторов, равномерностью распределения наночастиц в объеме матричного полимера [84-88].

Следует отметить, что даже если алкильные или другие радикалы ПАВ, расположенного в галерее, смешиваются с макромолекулами полимерной матрицы то, чтобы преодолеть энтропийный барьер и обеспечить полное разделение пластин глины требуются интенсивные взаимодействия в системе полимер-поверхность. Если эти взаимодействия не достаточны, то хорошую дисперсию частиц можно получить с помощью сильных сдвиговых усилий во время компаундирования н-ПКМ, но при этом система остается термодинамически нестабильной. Указанное можно наблюдать, например, в случае нанокомпозитных материалов на основе полипропилена (ПП) или полиэтилена (ПЭ), подготовленных путем смешивания полимеров в расплаве с органоглиной, используя высокие сдвиговые усилия [85].

Влияние ПАВ

Уже говорилось о том, что для получения интеркалированных или полностью эксфолиированных н-ПКМ в расплаве обязательно необходимо

использовать СГС, подвергнутые органомодифицированию (обработке специальными ПАВ). Исходные СГС обычно содержат гидратированные Na⁺ и K⁺ ионы. Поэтому в исходном (не модифицированном) состоянии слоистые силикаты смешиваются только с гидрофильными полимерами. Для улучшения смачиваемости расплавами других (в том числе слабополярных) полимерных матриц поверхность слоистого минерала превращают в органофильную посредством обменных реакций с катионными ПАВ, включающими, как правило, первичные, вторичные, третичные или четвертичные катионы аммония или алкилфосфония [5, 9, 12, 14]. Роль ПАВ сводится, прежде всего, к снижению гидрофильности поверхности и поверхностной энергии отдельных наночастиц глины, улучшению смачивания поверхности частиц глины полимером, повышению объема галерей за счет увеличения межплоскостного расстояния. ПАВ, используемые для обработки слоистых силикатов, должны не только способствовать проникновению макромолекул в галерею, но и обеспечить достаточную межфазную адгезию в системе полимер-поверхность минерала. При выборе ПАВ важную роль могут играть его тип, длина цепи, плотность упаковки в галерее, термостабильность [89].

Факторы, определяющие эффективность ПАВ: NH_4^+ –R как правило, наиболее эффективны; длина алкильной цепи в аммонийном ПАВ должна быть более восьми углеродных атомов ($>C_8$); при компаундировании в расплаве большое значение имеет термостабильность ПАВ (при деструкции ПАВ в галерее межплоскостное расстояние уменьшается); существует также оптимальная плотность хемосорбированного ПАВ на частице глины [89]. Другие типы модификаторов СГС: полиэтиленоксид (ПЭО) – неионное ПАВ, полимерные (олигомерные) аммониевые соли, частично фторированные ПАВ, силановые аппреты, органотитанаты, стабилизированные ПАВ [9, 14, 15, 89].

Схема химического взаимодействия (ионнообменной реакции) аммонийного ПАВ с частицами глины представлена на рис. 5. Неорганические, относительно малые катионы, например Na⁺, в межслоевом пространстве (галерее) обмениваются на более объемные органические катионы. Ионнообменная реакция приводит к двум результатам: во-первых, зазор между слоями увеличивается, делая возможным проникновение полимерных цепей между ними, во-вторых, поверхностные

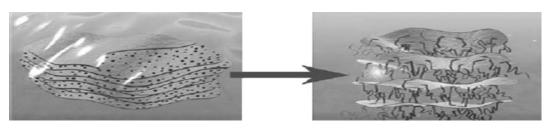


Рисунок 5 - Схема взаимодействия катионного ПАВ с частицами глины [85] (пояснения в тексте)

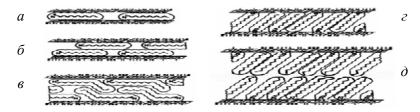


Рисунок 6 – Возможные схемы агрегации алкильных цепей ПАВ в межслоевом пространстве слоистых силикатов [84] (пояснения в тексте)

свойства каждого слоя меняются от гидрофильных к гидрофобным.

Структуры, формируемые ПАВ в межслоевом пространстве наноглин показаны на рис. 6 [84]: горизонтальный монослой (рис. 6, a), горизонтальный бислой (рис. 6, δ), горизонтальный псевдотройной слой (рис. 6, ϵ), монослой «парафинового» типа («псевдобислой») (рис. 6, ϵ), бислой «парафинового» типа (рис. 6, δ).

Следует отметить, что, исходя из ЕКО глины, для полного замещения ионов щелочных металлов содержание ПАВ в глине должно составлять около 35-45 мас.% [90]. Один из способов измерения ЕКО глины заключается в определении количества алкиламмониевой соли, хемосорбированой глиной. Следует отметить, что сухие глины, которые подвергались органомодификации наряду с образцом соответствующей необработанной глины полностью деструктируют с разложением органической составляющей и удалением всех низкомолекулярных продуктов при температуре ≈1000 °C. Из различий в потере веса исходной и обработанной ПАВ глин и молекулярной массы алкиламмониевой соли, рассчитывается концентрация органического ПАВ, удерживаемого глинами. Как альтернатива, химический анализ глины также может применяться для определения ЕКО [91].

В общем случае, чем больше длина цепи ПАВ и чем выше плотность заряда глины, тем потенциально больше могут быть разделены глинистые слои. Следует отметить, что оба параметра способствуют увеличению объема, занимаемого межгалерейным ПАВ [7, 9].

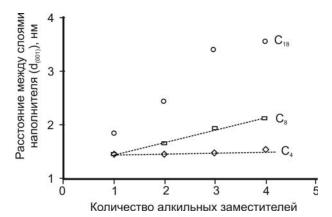


Рисунок 7 — Зависимость расстояния между отдельными слоями ММТ от количества алкильных заместителей различной длины в составе органического катиона аминного ΠAB [92]

На межслоевое расстояние в органоглинах влияет как длина алкильного заместителя, так и его количество в структуре ПАВ [92]. Из рис. 7 видно, что если в структуре углеводородного заместителя содержится 4 атома углерода C_4 , то расстояние между слоями ММТ практически не изменяется. Если в качестве алкильного заместителя используется октил C_8 , то расстояние между слоями линейно увеличивается при увеличении числа алкильных заместителей. При использовании в качестве заместителя октадецила C_{18} d_{001} увеличивается намного эффективнее.

Подобные результаты получены также в работе [93]. К. Н. Wang и др. подготовили органоглины с различной длиной алкиламмониевой цепи и использовали также органофильную глину, Cloisite 20A, которая имеет две длинные алкиловые цепи (содержит по два метильных и октадецильных радикала). Установлено, что межслойный параметр увеличивается с увеличением длины алкиламиновой цепи. Межслойные параметры С₁₂М, С₁₆М, С₁₈М (с 12, 16 и 18 атомами углерода в алкиламмониевой цепи) и 20А составили 1,36, 1,79, 1,85 и 2,47 нм, соответственно. Из этой работы следует также, что максимальные значения d_{001} достигаются когда в структуре ПАВ наряду с длинноцепными фрагментами С₁₈ присутствуют углеводородные радикалы малой длины С₁. Эти данные подтверждают необходимость применения для модифицирования глин ПАВ с повышенной длиной цепи.

Поэтому в важнейших типах промышленных ПАВ, принятые обозначения которых приведены на рис. 8, как правило, присутствуют радикалы разной длины и полярности. Это, главным образом, четвертичные аммонийные соли соляной кислоты, в которых катион азота связан с метильными, гидроксиэтильными и более длинными насыщенными и ненасыщенными углеводородными радикалами, получаемыми при использовании таллового, рапсового или кокосового масел.

Примеры промышленных органоглин приведены в табл. 2. Важно отметить, что межплоскостное расстояние сильно зависит от типа применяемого ПАВ и что концентрация ПАВ в органоглине может быть весьма большой (до 60 мас.%). Следует отметить также, что промышленные глины содержат в объеме галерей сорбированную воду. Ее концентрация может составлять несколько процентов. Несмотря на гидрофобный характер

Фирма- производитель	Марка глины	Тип ПАВ	[ΠAB], %	d ₀₀₁ , нм	Рекомендуемые полимеры
BYK Additives, Inc. (Германия)	Closite Na ⁺	-	-	1,17	Огнестойкие полимеры
(до 2012 г. Southern Clay Products, Inc. (США))	Closite Ca ⁺	-	-	1,55	_
	Closite 20A	M ₂ (HT) ₂	38	2,42	ПО, ФПО
	Closite 30B	HE_2MT_1	30	1,85	ПА6, ПА66
	Closite 15A	M ₂ (HT) ₂	43	3,15	ПО, ФПО
Laviosa Chimice Mineraria (Италия)	Dellite 67 G	M ₂ (HT) ₂	40–42	3,6	ПА, ПО, ФПО
	Dellite 72 T	$M_2(HT)_2$	36–38	2,5	ПП, ПИ
Clariant International Ltd (Швейцария) (до 2011 г. Süd- Chemie AG (ФРГ))	Nanofil 15	Дистеарилдиметиламмоний хлорид	35	2,8	СЭВА, ФПП
	Nanofil 32	Стеарилбензилдиметиламмоний хлорид	30	1,8	ПБТ
	Nanofil 848	Стеариламин	25	1,8	ПА66, ПА6, СЭВА, ФПП
ЗАО «Метаклэй» (Россия)	Монамет 1Н1	-	-	1,25	Огнестойкие полимеры, ПА, ПО, СЭВА, ПП
	Метамон 0-25	M ₂ (HT) ₂	60	3,7	ПА, ФПО

Таблица 2 – Примеры промышленных наноглин

большинства ПАВ, в силу гидрофильности самой глины полное удаление сорбированной воды весьма проблематично. Кроме того, как видно из рис. 9, процесс сорбции-десорбции воды глиной имеет динамический характер. Сухая глина относительно быстро набирает воду на воздухе. Это надо учитывать в реальных технологиях, особенно при получении н-ПКМ при использовании чувствительных к гидролизу полимеров. Удаление воды заметно не влияет на объем галереи [89].

Подбору ПАВ уделяется особое внимание при получении н-ПКМ на основе как полярных, так и неполярных полимеров. Так, для алифатических ПА (ПА6, 66, 11, 12) оказывается эффективным применение алкиламмониевых ПАВ, соединений типа $M_2R_2NH^+Cl^-$ на основе рапсового масла, триалкилимидазола [11, 94, 95].

Весьма важную роль ПАВ играют в полиэфир/глинистых нанокомпозитах. Причиной этому является высокая температура при переработке полиэфирных расплавов (температура плавления ПЭТ составляет ≈255 °C), а также чувствительность сложноэфирных связей в составе макромолекул к термо-, механо- и гидролитической деструкции [96]. Данные обстоятельства осложняют правильный выбор ПАВ. В одной из первых работ [72] по получению нанокомпозитов на базе ПЭТ в качестве ПАВ для обработки частиц из ММТ использован 1,2-диметил-3-N-алкилимидазол. При компаундировании в расплаве (на двухшнековом лабораторном экструдере) при 285 °С методами рентгенографиии ПЭМ было установлено образование смешанных (интеркалированных и расслоенных) наноструктур. В ряде последующих работ,

посвященных получению нанокомпозитов в расплавах ПЭТ и ПБТ, весьма серьезное внимание уделяется ПАВ с целью оптимизации структуры и свойств материалов [97–102]. При этом для отработки частиц глинистых минералов с целью управления их взаимодействием с полимером апробированы гексадециламин [72], пентаэритрит и малеиновый ангидрид [98], цетилпиридиниумхлорид [101]. Видимо, в отличие от алифатических полиамидов, для ПБТ и особенно ПЭТ использование в качестве ПАВ алкиламмониевых соединений менее эффективно из-за возможного аминолиза сложноэфирной связи и чрезмерной деструкции макромолекул вследствие этого.

Для обеспечения хорошего диспергирования глины при компаундировании в расплаве ПП успешно используется обработка частиц слоистых минералов аммонийными ПАВ с длинным углеводородным радикалом, например, стеариламмонием [103], диоктадециламоний бромидом [104]. Расслоение минерала облегчается, а связь полимерной матрицы с наночастицами усиливается при модифицировании ПП продуктом прививки к его макромолекулам малеинового ангидрида (МА) [105–107].

Методом интеркаляции в расплаве получают также нанокомпозиты ПЭ с привитым МА и глиной [108]. Введение полярных фрагментов в состав макромолекул ПО приводит к интенсификации их адгезионного взаимодействия с наночастицами и повышает показатели прочностных свойств материалов. В работе [104] обращается внимание на концентрацию ПАВ, вводимого в галерею при получении органоглин. Ее определяют

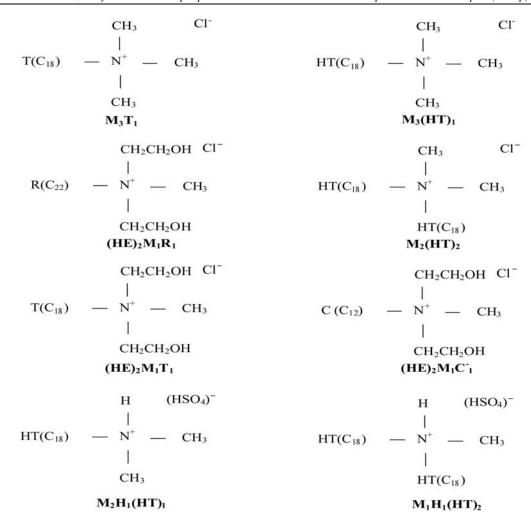


Рисунок 8 — Молекулярная структура и условные обозначение аминных солей, применяемых для органомодифицирования СГС посредством ионного обмена: M — метил; T — таллил (с превалированием цепей, состоящих преимущественно (\sim 65%) из C_{18}); HT — гидрогенизированный таллил (жир); HE — 2-гидрокси этил; R — рапсовое масло (состоит преимущественно (\sim 45%), из цепей C_{22}); C^* — кокосовое масло (продукт, получаемый из кокосового масла, содержащий в цепи преимущественно (\sim 48%) C_{12}); H — водород углеводородного радикала

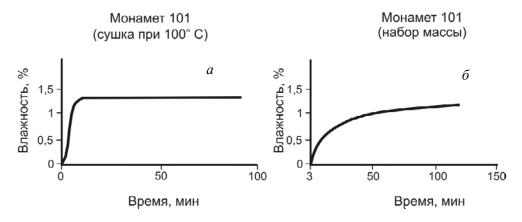


Рисунок 9 — Кинетика удаления воды при сушке глины Монамет 101 на воздухе при 120 °C (a) и сорбции воды сухой глиной при ее хранении на воздухе при 23 °C [89] (δ)

в долях от ЕКО. Для эффективной интеркаляции неполярных полимеров необходимо, чтобы алифатические цепи ПАВ ориентировались в галереях глины под углом, близким к 90°, что обеспечивает максимальное раздвижение пластин слои-

стых силикатов. Концентрация ПАВ должна быть примерно 1 ЕКО, что позволяет получить адсорбционные слои ПАВ с большим свободным объемом [104].

При получении полимер/глинистых нано-

композитов компаундированием в расплаве следует также учитывать, что при нагреве органоглины в полимерном расплаве происходит уменьшение межплоскостного расстояния вследствие удаления избытка не хемосорбированного ПАВ из галерей, кроме того, происходит удаление воды и переход ее в объем полимера (при $T=160-180\,^{\circ}\mathrm{C}$ вода из межслоевого пространства удаляется в течение нескольких минут [109, 110]). Указанные факторы необходимо учитывать при разработке реальных технологий получения полимер/глинистых нанокомпозитов.

Известен положительный опыт получения методом компаундирования в расплаве н-ПКМ на основе поликарбоната (ПК) [111] (использованное ПАВ — диметилдиталлоуаммоний), полиэфиримида (ПЭИ) [112, 113] (ПАВ — гексадециламин), жидкокристаллического полимера, находящегося в нематическом состоянии [114] (ПАВ — диоктадецилдиметиламмоний), термотропного жидкокристаллического полиэфира [115] (использована органоглина марки «Cloisite 25A» производства фирмы «Southern Clay Products», США).

Следует отметить, что органическая модификация глины через ионно-обменные реакции не всегда оказывается достаточной для обеспечения формирования нанокомпозита. Причиной этому является тот факт, что идеальный компатибилизирующий агент между двумя гетерофазами (глина и полимер) должен иметь (сочетаемые в одной молекуле) части, которые термодинамически совместимы с другими компонентами [85]. В работе [116] структура, характерная для нанокомпозитов приравнена к структуре композитов, армированных волокном. Частица глины представляет собой поверхность волокна, а ПАВ - аппрет, который наносится для усиления адгезии между волокном и полимерной матрицей [116]. Обычно ПАВ обеспечивают только частично выполнение этого требования. Следует отметить, что ионная часть ПАВ химически взаимодействует с заряженной поверхностью слоистых частиц глины, хемосорбируясь на ней, а длинная алкильная (хвостовая) часть ПАВ обладает лишь ограниченной совместимостью с полимерными цепями. Как упоминалось выше, взаимодействия полимер-поверхность являются весьма важными для получения полной и стабильной дисперсии глины в полимерной матрице. Улучшенную компатибилизацию можно ожидать от «макро- поверхностно-активных веществ» подобных блочным или привитым сополимерам, включающим блоки, которые могут взаимодействовать с поверхностью твердых частиц и с матричным полимером [85]. Например, имеющем сродство к глине блоком может быть ПЭО. Блок ПЭО действует в качестве комплексообразователя для ионов натрия, размещенных между слоями неорганической глины. Поэтому ионно-обменная реакция может оказаться даже не обязательной. Сополимеры также могут использоваться совместно с ПАВ, наносимым на поверхность глин, улучшая термодинамическую совместимость с материалом полимерной матрицы. Фирма Тойота, например, разработала технологический процесс для включения слоев ММТ в ПП. В этой технологии вслед за первой стадией ионного обмена с аммонийным ПАВ использовано последующее включение олигомерного ПП с модифицированной концевой группой (функционализированного ПП) между слоями органоглины с последующим смешиванием с матричным полимером. Этот процесс основывается на компатибилизирующем действии функционализованных полимеров и олигомеров [85].

И наконец, важно отметить, что кроме химической активности глины, ее количество, вводимое в полимерную матрицу, также играет определяющую роль. Часто отмечается, что в то время как низкие концентрации глины способствуют расслаиванию, то повышенное количество глины (обычно выше 10 мас.%) позволяет обеспечить только ее интеркалирование. Эксфолиирование глинистых пластинок при этом тормозится, видимо, благодаря явлениям перколяции [85, 117].

Влияние полимерной матрицы

Такие параметры полимерной матрицы как молекулярная масса, полярность макромолекул, вязкость расплава, термостабильность могут определять процесс смешивания в расплаве полимера и СГС и свойства получаемых н-ПКМ.

В работе [118] показано, что высокая молекулярная масса полистирола (ПС) снижает скорость интеркалирования глины вследствие ухудшения диффузионной подвижности полимера в галерее. Установлено [118], что конечная структура н-ПКМ не зависит от молекулярной массы ПС. Однако время, необходимое для интеркалирования глины, увеличивалось при 160 °С, начиная от 6 ч для $M_w \approx 30,000$ до 24 ч для $M_w \approx 90,000$ и 48 ч для $M_w \approx 400,000$.

В работе [67] исследованы н-ПКМ на основе трех марок ПА6 с различной молекулярной массой (низкой, средней и высокой LMW, MMW, HMW), полученные с использованием двухшнекового экструдера с односторонним вращением. Результаты широкоугловой рентгенографии свидетельствуют об образовании смешанной структуры для LMW нанокомпозитов, имеющих области с интеркалированными и расслоенными глинистыми пластинками. Качественные наблюдения ПЭМ подтверждены количественным анализом ПЭМ снимков с высоким увеличением. Показано, что среднее количество пластинок на блок снижалось с увеличением молекулярного веса, обнаруживая, таким образом, более высокие степени расслаивания глинистых пластинок для нанокомпозитов в порядке HMW > MMW > LMW. Испытания на растяжение показали самые высокие характеристики для композитов из ПА6 с повышенной молекулярной массой, в особенности для композитов на основе HMW.

Важнейшим условием для формирования интеркалированных и особенно расслоенных глин при смешении в полимерном расплаве является реализация взаимодействий полярного типа (более сильных, чем ван-дер-ваальсовы). В связи с этим, полярные полимеры, включающие группы, способные к взаимодействиям ассоциированного типа, таких как, льюисовские взаимодействия или водородное связывание, способствуют интеркалированию фрагментов макромолекул в силикатные галереи [9, 12, 118]. В случае неполярных полимерных матриц для расслаивания глины обычно требуется дополнительно вводить компатибилизаторы, что обсуждается ниже.

Важность полярных взаимодействий хорошо иллюстрируется на примере сополимера этилена в винилацетатом (СЭВА) [119]. Установлено, что наличие полярных групп (эфирные группы винил ацетатных фрагментов) улучшает способность СЭВА к интеркалированию в органомодифицированных монтморилонитах [84]. Согласно результатам исследований, чем выше содержание винил ацетата (ВА), тем больше увеличение межслоевого расстояния d_{001} . В работе [119] получены н-ПКМ на основе СЭВА через интеркалирование в расплаве с использованием двухшнекового экструдера со встречным вращением шнеков. Использовали СЭВА, содержащий от 9,18 до 28% ВА и две органомодифицированные глины: Cloisite 15A (Cl 15A) и Cloisite 30B (Cl 30B). Глина Cl 15A оказалась наиболее подходящей для наименее полярного полимера благодаря длинным алифатическим цепям в структуре ПАВ, а С1 30В приемлемой для более полярных полимеров, таких как СЭВА18 или СЭВА28. Концентрация глин в н-ПКМ варьировалась от 2,5 до 7,5 мас.%. Согласно полученным результатам, интеркалирование происходило только в случае менее полярного СЭВА9, тогда как полное расслаивание наблюдалось в более полярных СЭВА18 или СЭВА28. Авторы [19] пришли к выводу, что увеличение содержания полярных ВА групп в СЭВА18 и СЭВА28 по сравнению с СЭВА9 снизило термодинамический барьер взаимодействия глина—полимер, и позволило относительно большему числу полимерных цепей мигрировать в галерею с образованием частично и/или полностью разупорядоченных эксфолиированных состояний.

Следует отметить, что, несмотря на присутствие полярных групп в СЭВА, для подготовки н-ПКМ на его основе предпочтительно дополнительно использовать полимерные компатибилизаторы. Например, в работах [120, 121] использовали СЭВА с привитым МА (концентрация ВА составляла 18 мас.%). Оказалось, что при смешивании в расплаве при 175 °С, дисперсия органоглины Cloisite с привитым малеиновым ангидридом (СЭВА-п-МА) оказалась значительно лучше, чем в обычном полимере.

Проблемы интеркалирования глин в неполярных полимерах

В отличие от полярных полимеров, таких как, например, полиамиды, которые могут эффективно расслаивать органически модифицированные глины с использованием традиционных методов компаундирования и переработки из расплава, для неполярных полимеров (ПО, стирольные пластики) получение хорошо расслоенных нанокомпозитов оказывается более проблематичным, так как эти полимеры являются гидрофобными и не могут обеспечить достаточно интенсивные взаимодействия с поверхностью глины, даже после ее органической модификации [9, 69, 122–127]. В настоящее время наиболее перспективной стратегией компаундирования является дополнительное

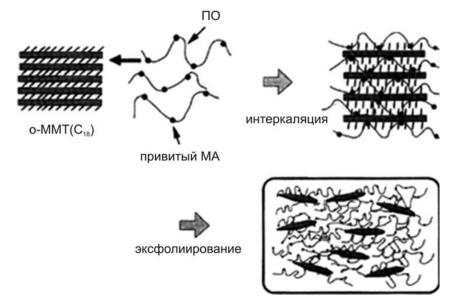


Рисунок 10 - Схематическое изображение процесса диспергирования органоглины в ПП-п-МА [128]

введение незначительного количества полиолефина с привитым полярным мономером (чаще всего МА), который хорошо совместим с базовым ПО. Считается, что полярный характер МА обеспечивает сродство с глинистыми материалами, так что функционализированный ПО (ПО-п-МА) может выполнять функции «компатибилизатора» между матрицей и наполнителем [122, 126, 127].

На рис. 10 схематически представлен процесс диспергирования глины (реакционного смешения) в нанокомпозитах на основе ПП-п-МА. По мнению авторов работы [128], движущая сила расслаивания возникает из сильного водородного взаимодействия между привитой ангидридной группой и полярной поверхностью частиц глины.

Добавки функционализированных ПО эффективны не только для полимеров и сополимеров этилена [126] и пропилена [127], но и для других полимеров, в частности, ПС [129]. В работе [129] получали нанокомпозиты посредством реакционного смешивания ПС и ПП в расплаве с двумя органоглинами и исходной необработанной ПАВ глиной в присутствии МА и обнаружили, что малеиновый ангидрид улучшает возможности получения нанокомпозита. Согласно [130] частично расслоенные ПС/глинистые нанокомпозиты получены путем компаундирования в двухшнековом экструдере органомодифицированного ММТ со смесью ПС и ≥50% компатибилизатора, а именно, поли(стирол-со-метил винил оксазолина).

Помимо ПО-п-МА для улучшения расслаивания глин в ПО применяются другие типы ФПО, а также добавки полярных полимеров (олигомеров) и разнообразные технологические приемы компаундирования. В частности, в работе [123] показано, что СЭВА можно использовать как компатибилизатор для получения нано-ПЭ/глина. Этой работе композитов ПЭ/СЭВА с добавками 5 мас.% органоглины получали посредством смешения в расплаве при 150 °C в течение 10 мин, используя периодический смеситель Брабендера с частотой вращения шнека 60 об/мин. Использован СЭВА с 19% ВА. При компаундировании ПЭ с глиной в отсутствии компатибилизатора взаимодействие отсутствовало, и расслаивание глины не наблюдали. Установлено, что добавки 1 мас.% СЭВА было достаточно, чтобы интеркалировать всю органоглину. Последующее увеличение содержания СЭВА выше 10 мас. % вызвало снижение упорядоченности в упаковке слоев глины, то есть способствовало образованию более разупорядоченной (эксфолиированной) системы.

В работе [131] изучен ММТ, модифицированный хлорсиланом. Нанокомпозиты ПЭ/глина были получены посредством интеркалирования в расплаве в двухшнековом экструдере при 180 °С и 200 °С, используя глину с органомодифицированную алкиламмонием, которую предварительно обрабатывали хлорсиланом. Без применения предварительной об-

работки хлорсиланом в условиях эксперимента формировались только микрокомпозиты.

Согласно [132] для получения нокомпозитов ПП/глина с улучшенной дисперсией глины в объем матричного ПП вводятся полярные олигомеры. Существенное улучшение механических свойств нанокомпозитов ПП/глина может быть достигнуто при использовании в качестве компатибилизатора ПП-п-МА, с привитым к нему (аминопропил)триэтокси силаном (АПТС) [133]. При получении н-ПКМ в начале подготавливается маточная смесь - концентрат органоглины в ПП-п-МА/АПТС, а затем она вводится в нужном соотношении в матричный ПП. Полученные н-ПКМ обладают прочностью при растяжении на 30% и модулем Юнга на 57% выше, чем контрольные образцы из ПП. В компатибилизаторов качестве ДЛЯ ПО/глина при компаундировании в расплаве могут использоваться также ПП с привитым диэтил малеатом [132], итаконовой кислотой [134], ПП с функционализированными боковыми цепями (содержат гидроксильные, хлоридные и сульфохлоридные группы) [135, 136], а также концевыми функциональными группами (преимущественно гидроксильными, карбоксильными, аминными и ангидридными) [137, 138].

Эффективность использования для ПП/глина ПП-п-МА в качестве компатибилизатора зависит от его концентрации молекулярной структуры привитого полимера, а также от его молекулярного веса. Для достижения хорошего диспергирования глины в ПП-п-МА должен содержать достаточно большое количество полярных групп, что позволит обеспечивать его интеркаляцию в галереи глины за счет образования водородных связей между компонентами. Однако при наличии в ФПП чрезмерно большого количества ангидридных групп диффузия макромолекул ПП в промежутки между слоями глины будет затруднена, что объясняется сильным различием в полярности ПП и МА. Кроме того, привитые продукты, содержащие большое количество ангидрида, будут с большей вероятностью взаимодействовать органоглиной, а не проникать в межслоевое пространство. Подобные кинетические ограничения исключают возможность дальнейшей интеркаляции макромолекул. Таким образом, необходимо оптимизировать количество полярных функциональных групп в ПП-п-МА, поскольку только при выполнении этого условия удается получать нанокомпозиты на основе ПП и глины с хорошо расслоенным нанонаполнителем [127]. Считается [127], что наилучшим показателем эффективности действия компатибилизатора является величина отондялом соотношения общего количества функциональных групп и цепочек компатибилизатора. При увеличении значения молярного соотношения для достижения аналогичной степени распределения глины в массе полимера потребуется меньшее количество компатибилизатора.

На степень диспергирования глины в нанокомпозите на основе ПП существенное влияние может оказывать также значение молекулярного веса добавок компатибилизатора (ПП-п-МА). При использовании ПП-п-МА с низким значением молекулярного веса и большим количеством привитого ангидрида процесс интеркаляции в слои наполнителя может осуществляться относительно легко и равномерно [41]. Однако компатибилизатор с большим содержанием функциональных групп характеризуется ухудшенной совместимостью с ПП матрицей, а поэтому при его использовании процесс расслоения будет затруднен. С другой стороны, при использовании ПП-п-МА с более высоким значением молекулярного веса и меньшим количеством привитого ангидрида процесс интеркаляции в слои наполнителя будет осуществляться в ограниченной степени. Однако вследствие увеличения длины цепочек компатибилизатора и улучшения его совместимости с ПП матрицей увеличивается степень внедрения компатибилизатора в массу полимерного материала, в результате чего будет образовываться нанокомпозит с частично эксфолиированной структурой. Влияние величины молекулярного веса связано также и с реологическими характеристиками материала, поскольку величина сдвиговой вязкости ПП-п-МА в значительной степени определяется длиной его молекул. При низком значении молекулярного веса в расплаве не возникают достаточные по величине сдвиговые усилия, которые необходимы для обеспечения высокой степени эксфолиирования органоглины. С другой стороны, в нанокомпозитах, полученных с использованием ПП-п-МА, с низким значением показателя текучести расплава (что соответствует материалу со средним или высоким значением молекулярного веса) и средней степенью прививки, при постоянных параметрах процесса переработки может наблюдаться высокая степень расслаивания глины [127, 139].

Смеси термопластов

Полимерные смеси – хорошо известный класс материалов с комплексом свойств, для специальных применений, исследования которых имеют большое научное и прикладное значения. На свойства смесей сильно влияют их состав, состояние межфазной границы, фазовая структура и морфология, образующиеся во время получения и переработки [140]. Хотя некоторые полимеры полностью или частично совместимы, большинство полимерных смесей геторофазны и имеют разнообразую морфологию [140].

Нестеровым и Липатовым показано [141], что дисперсные твердые микронаполнители могут действовать как стабилизаторы морфологии для несмешиваемых полимеров в смесях. Введением наполнителя в бинарные полимерные смеси, может улучшаться термодинамическая стабильность

тройной системы. Эффект совмещения за счет введения добавок наполнителя зависит от изменения свободной энергии смешения между двумя полимерами и более выражен для несмешиваемых систем. Особенно когда наполнители локализованы на границе между двумя несовместимыми полимерами. Присутствие твердых наполнителей на межфазной границе смеси может вызывать также снижение размера частиц дисперсной фазы [140].

При переходе от микро- к наноразмерным наполнителям создаются потенциально новые возможности создания высокоэффективных материалов, в которых сочетаются достоинства полимерных смесей и преимущества полимерных нанокомпозитов. В связи с этим, в мировой литературе вопросам, связанным с исследованием структуры и свойств полимерный смесей, содержащих в своем составе наночастицы СГС, уделяется повышенное внимание, что подтверждается наличием большого числа оригинальных работ и отдельных обзоров по данному направлению [9, 16, 140-164]. В большинстве известных работ используется метод компаундирования в расплаве полимерной смеси. Отметим наиболее важные особенности, установленные для подобных материалов.

В общем случае при введении наноглины в бинарную смесь несовместимых полимеров могут образоваться три типа структур в зависимости от характера преимущественного распределения глины между компонентами: (1) - глина диспергируется в одной из фаз, (2) – в обеих полимерных фазах и (3) – располагается на межфазной границе [165, 166]. Одновременно могут происходить, по крайней мере, три различных изменения морфологии нанокомпозитов. При первом типе изменения морфологии наблюдается снижение размера частиц дисперной фазы, что указывает на компатибилизирующее действие СГС. Второй тип изменения морфологии - это переход от длинноволокнистой до со-непрерывной морфологии. Третий тип - это фазовая инверсия, которая характеризуется переходом от длинноволокнистой до сонепрерывной и возвратом к длинноволокнистой морфологии при высокой скорости сдвига в расплаве [167].

Когда наночастицы введены в несовместимую полимерную смесь, они часто распределяются неоднородно. Неоднородное распределение наночастиц важно для минимизации и стабилизации размера дисперсной полимерной фазы в смесях, и во многих случаях это расширяет диапазон составов для образования со-непрерывной морфологии полимерных смесей. Это свойство наночастиц в полимерных смесях привлекает большой интерес, так как может использоваться при создании не только низкозатратного метода улучшения функциональных свойств нанокомпозитов, но также позволяет произвести модификацию их морфологий для оптимизации механических и других свойств [168].

Считается, что термодинамическая стабилизация нанонаполненной полимерной смеси усиливается вследствие большой удельной площади поверхности наноглины и фиксации макромолекул полимерных компонентов на поверхности твердых наночастиц вследствие физико-химического взаимодействия [153].

Экспериментально многократно подтверждено, что наноглина может значительно снижать размер дисперсной фазы в полимерной смеси [169]. Это изменение может происходить из-за барьерного эффекта, который ограничивает контакт полимерных фаз. Эффект компатибилизации и получившиеся свойства определяются локализацией глины и степенью дисперсии, на которые сильно влияет сродство глина-полимер. Отмеченное влияние глины на уменьшение размеров дисперсной фазы было обнаружено, когда глина присутствовала в фазе матричного полимера и на межфазной границе, ограничивая контакт между обоими полимерами в смеси [147]. Добавление маленьких количеств наночастиц может повлиять на микроструктуру несовместимых полимерных смесей также за счет стимулирования образования со-непрерывных морфологий. Другими словами нанонаполнитель может быть использован, чтобы способствовать повышению качества морфологии и формированию полимерной смеси с со-непрерывной морфологией. Считается, что стабильная со-непрерывность может достигаться при условии, что межфазное напряжение между фазой наполненного и ненаполненного полимера сбалансировано способностью сети наночастиц удерживать механическое напряжение [154, 155, 170, 171].

Степень уменьшения среднего размера диспергированной фазы мало зависит от содержания и типа полимерного (органического) компатибилизатора, вводимого в полимерную смесь, например, привитого малеинового ангидрида). В идеальной модели подобных смесей вначале более активно проявляется влияние наноглины, уменьшающей средний диаметр частиц дисперсной фаза и стабилизирущей морфологию смесей, а компатибилизатор действует потом, усиливая межфазовую адгезию между диспергированными частицами и матрицей.

Одним из факторов, влияющим на структуру и свойства нанокомпозитов на основе смеси полимеров, является способ их получения. Во время смешения в расплаве компонентов наночастицы мигрируют в отдельные области материала вследствие термодинамических взаимодействий. Однако кинетические влияния, связанные с высокой вязкостью полимерных расплавов, могут привести к неравновесным морфологиям. Это придает процедуре смешения решающее значение для контроля пространственного распределения нанонаполнителя и, таким образом, микроструктуры смеси и ее конечных свойств [152]. Именно последова-

тельность смешения зачастую играет очень важную роль в определении фазовой морфологии [16]. Принципиально возможно использование двух технологий компаундирования: одностадийной, основанной на прямом смешении всех компонентов в расплаве, и двухстадийной, базирующейся на использовании концентратов (мастербатчэй) наноглин в одном или всех компонентах смеси [16]. В последнем случае, который является, видимо, более предпочтительным, при производстве конечных смесей используются предварительно полученные маточные смеси наноглины (обычно содержащие 10-20 мас. % нанонаполнителя), в которых глина хотя бы частично интеркалирована, что позволяет улучшить диспергирование наночастиц на конечной стадии диспергирования.

Последовательность смешения в общем случае сильно сказывается, на микроструктуре в нанокомпозитов, что влияет на их механические и другие свойства. Изменения механических свойств (например, жесткости, прочности) во многом связано с местоположением, дисперсией и распределением нанонаполнителя в полимерных фазах. Поэтому для выбора стратегии технологии смешения, необходимо учитывать некоторые факторы, например, такие как приоритетность улучшаемых свойств (например, жесткость, прочность или ударная вязкость); состав материалов (например, дисперсионная среда на основе полярного полимера или наоборот, тип нанонаполнителя, компатибилизатора); сродство и предпочтительную локализацию нанонаполнителя (например, наноглина выборочно располагается в фазе более полярного полимера, а не в неполярной полимерной фазе); реологическое поведение (например, изменения вязкости, напряжение при сдвиге, скорость сдвига) и эволюцию морфологии (например, капельная или со-непрерывная морфологии) [16].

Отметим некоторые важные задачи, возникающие при реализации технологии нанокомпозитов на основе смесей полимеров. Во первых, частицы наноглины имеют тенденцию агрегироваться, что может повлиять на их дисперсность и взаимодействия на межфазной границе с полимером. Поэтому, при введении наноглины в матрицу необходимо предусматривать приемы, обеспечивающие получение тонкой дисперсии нанонаполнителя и высокую степень интеркалирования. При этом могут быть использованы такие технологические приемы, как, например, компаундирование в расплаве с помощью распыления водной дисперсии наноглины [172] и компаундирование в расплаве при помощи ультразвука [16], которые потенциально практически реализуемы.

Химические свойства поверхности нанонаполнителя (природа используемого ПАВ) оказывают значительное влияние на локализацию наночастиц в полимерной смеси и, отсюда, на их возможную компатибилизирующую роль и конечные свойства. В большинстве случаев локализация нанонаполнителя на межфазной границе четко не фиксируется, и размер и химическая способность поверхности не являются хорошо контролируемыми параметрами; поэтому, нанонаполнители с желаемыми свойствами поверхности с локализацией, поддающейся контролю, и дисперсией в смесях необходимо разрабатывать и совершенствовать. Это особо важно для контроля морфологии, вызванной наночастицами.

Интенсивность взаимодействий на межфазной границе смесей и нанонаполнителя — это всегда сложный вопрос в разработке высокоэффективных нанокомпозитов. В связи с этим, модификация поверхности нанонаполнителя, выбор типа ПАВ, используемого для органомодифицирования наноглины, преимущественно расслаивающейся в одной из полимерных фаза или в каждой из них, и технология компатибилизации должны быть выбраны таким образом, чтобы максимизировать свойства нанокомпозитов, основанных на полимерных смесях. Эти посылки могут быть весьма важными при практической реализации технологий технически важных нанокомпозитов на базе смесей полимеров.

Влияние технологических факторов

Технологические факторы при компаундировании в расплаве играют ключевую роль для достижения высоких уровней расслаивания наноглины. Для получения полимер/глинистых нанокомпозитов используют разнообразные устройства, обеспечивающие тот или иной уровень сдвиговых воздействий на расплав, например, экструдеры, смесители, ультрасоникаторы и др.), среди которых двухшнековые экструдеры оказались наиболее эффективными для расслаивания и диспергирования СГС [67].

Шнеки в двухшнековых экструдерах перемешивают таким образом, что относительное движение витка одного шнека внутри канала другого действует в качестве лопасти, которая проталкивает материал от шнека к шнеку и от витка к витку. Возможны две различные схемы смешения в двухшнековом экструдере: с односторонним (взаимным) и противоположным (встречным) вращением. В первой из них оба шнека вращаются в одном направлении, причем материал перемещается от одного шнека к другому, соблюдая траекторию над и под шнеками. Это приводит к большой площади контакта полимера с корпусом материального цилиндра экструдера, что улучшает эффективность нагревания. Траектория движения расплава также обеспечивает относительно постоянный уровень сдвига в большей части полимера, так как он перемещается между шнеками и стенкой цилиндра. Шнеки с однонаправленным вращением значительно более полно самоочищаются, чем в системе с противоположным (встречным) вращением, и, следовательно, менее вероятно, что материал может оказаться в застойных зонах. В схеме с противоположным вращением шнеков материал подается на переходную зону между шнеками, создавая так называемый банк материала на вершине перехода. Транспортировка материала вдоль длины шнеков осуществляется посредством витков на шнеках. При прохождении материала между шнеками создается высокий сдвиг, тем не менее, за пределами контакта шнеков сдвиг оказывается очень низким. Поскольку только небольшое количество материала проходит между шнеками, общий сдвиг оказывается более низким, чем в двухшнековых экструдерах с взаимным вращением или даже, чем в одношнековом экструдере. Поэтому оборудование со взаимным вращением оказалось более эффективным, чем экструдеры с противоположным вращением или одношнековые [173]. В большинстве работ установлено, что двухшнековые экструдеры содействуют интеркалированию по сравнению с одношнековыми [5, 7, 9]. Однако по упомянутой причине то же самое невозможно сказать относительно экструзионных систем с противоположным вращением.

Так, в работе [68] нанокомпозиты ПА6/о-ММТ были получены, используя двухшнековый экструдер с взаимным вращением и одношнековый экструдер. Установлено, что для композита, подготовленного в одношнековом экструдере, полное расслаивание не достигается, что можно объяснить недостаточным уровнем сдвига и кратким временем пребывания. С другой стороны, при смешивании в двухшнековом экструдере органоглина однородно диспергируется в ПА6, причем индивидуальные слои выравниваются вдоль оси потока.

Кроме того, следует отметить, что при наличии соответствующего оборудования, условия компаундирования могут определять конечный результат. Увеличение среднего времени пребывания в экструдере в основном улучшает расслаивание и дисперсию. Существуют оптимальные уровни сдвиговых воздействий на расплав и смешение, превышение которых вызывает ухудшение расслаивания и диспергирование [174]. Описано [173] применение шнеков специальной конструкции, включая приспособления для дополнительного смешивания или статические смесители на концах шнеков, чтобы улучшить смешивание, а, следовательно, силикатную дисперсию [173].

В работе [175] описана ультразвуковая экструзионная технология, которая объединяет экструдер и ультразвуковой излучатель. Авторы констатировали, что применение ультразвукового излучения при экструзионном компаундировании может снизить размер и размерность распределения дисперсных частиц в полимерных смесях.

Кроме различных экструзионных систем, замкнутые смесители (то есть, устройства периодического смешивания, где смешивание происхо-

дит в закрытой камере) также могут успешно использоваться для подготовки расслоенных нанокомпозитов таких, как например, в случае полиэфиримид/глина [69, 174]. Однако, эти устройства являются значительно менее эффективными для практического применения.

Следует отметить, что в исследованиях, посвященных полимер/глинистым нанокомпозитам определяющее внимание уделяется выяснению роли состава, материала, методов подготовки органоглин и в меньшей степени выяснению влияния роли технологических факторов, таких как, например, скорость вращения шнеков, производительность экструдера, определяющая длительность пребывания расплава в материальном цилиндре, температура в отдельных секциях материального цилиндра, отношение длины шнеков L к диаметру D и т.п. В то же время, очевидно, что их роль может быть достаточно большой [16].

Так, например, в работе [176] на примере нанокомпозитов ПП и малеинизированного ПП с органомодифицированным монтмориллонитом (глина Dellite 67G) при массовом соотношении компонентов 85/10/5, полученных на двухшнековом оборудовании с односторонним вращением шнеков показано сильное влияние технологических факторов (скорость вращения шнеков и скорость подачи компонентов в материальный цилиндр) на структуру, реологические и динамические механические свойства материалов. Установлено, что степень интеркалирования возрастает при увеличении значений упомянутых параметров до некоторой критической величины, после которой практически не изменяется.

В работе [177] показано, что сдвиговые напряжения, которые возникают в массе ПП при компаундировании компонентов (ПП/ПП-п-МА/ глина) в расплаве, оказывают более выраженное влияние на степень расслоения глины, чем продолжительность пребывания материала в материальном цилиндре. Поскольку вязкость расплава полимера обратно пропорциональна значению температуры материала, то значение температуры материального цилиндра является очень важным параметром, который определяет качество и степень распределения частиц глины в массе полимера. При уменьшении температуры: переработки увеличивается значение вязкости расплава полимера, а, следовательно, повышается величина сдвиговых напряжений, возникающих в массе расплава полимера, что существенно облегчает протекание процесса разделения наполнителя на отдельные слои.

Скорость сдвига является еще одним важным фактором, на котором следует остановиться. В работе [178] изучено влияние скорости сдвига на характеристики нанокомпозита на основе ПП. Предварительно перемешанные компоненты нанокомпозита на основе ПП и глины помещались в вискозиметр типа «конус-плоскость», после чего

к образцу материала было приложено напряжение при действии постоянной скорости сдвига. После $10\,$ мин сдвигового воздействия на материал со скоростью сдвига $20\,$ с $^{-1}$ степень и качество распределения глины в массе материала существенно не изменяется. Однако, если скорость сдвига повысить до $50\,$ или $100\,$ с $^{-1}$, то большая часть пластов глины будет равномерно распределена в массе полимерного материала уже даже по истечении $2\,$ мин

В работах [179, 180] исследовано влияние на степень и качество распределения глины в полимерной матрице (при получении материалов в двухшнековом экструдере) таких параметров, как скорость подачи материала и скорость вращения шнека. Показано, что степень эксфолиирования (расслоения) повышается в случае уменьшения скорости подачи материала или увеличения скорости вращения шнека. Кроме того, авторы предположили, что наиболее важным параметром, который определяет степень расслоения глины на отдельные пласты, является предел текучести расплава, который обычно уменьшается при увеличении соотношения скорости подачи материала и скорости вращения шнека.

В [181] проанализировано влияние на характеристики композита такого параметра, как место подачи компонентов в материальный цилиндр, а также очередность ввода компонентов в перерабатывающее оборудование. Так, в частности, была предложена система «подачи через бункер», при которой ПП матрица подается в материальный цилиндр через основной бункер, расположенный на самых первых участках материального цилиндра, а предварительно смешанный порошок глины и ПП-п-МА подается в последующие зоны через отдельный материальный цилиндр. Кроме того, был апробирован также способ «боковой подачи», при котором предварительно смешанный порошок глины и компатибилизатора подается в материальный цилиндр на первой зоне, а ПП вводится в экструдер через отдельный материальный цилиндр. Полученные этими способами образцы нанокомпозитов проанализированы методами ПЭМ. Кроме того, были определены также реологические характеристики полученных материалов. В результате испытаний выявлено, что нанокомпозиты на основе ПП и глины, полученные методом «боковой подачи», характеризуются более высокой степенью распределения наполнителя по массе материала по сравнению с нанокомпозитами, полученными методом «подачи через бункер». Предположено, что при подаче через бункер ПП подвергается плавлению одновременно с компатибилизатором, а, следовательно, последний не имеет возможность смачивать поверхности тактоидов глины. Однако при боковой подаче ПП-п-МА может плавиться уже в первой зоне смешения, в которой еще нет исходного ПП; таким образом, смешение глины и функционализированного ПП может осуществляться в течение более длительного периода времени, в результате чего достигается более высокая степень смачивания поверхности органоглины компатибилизатором.

Специальные технологические приемы компаундирования

Для повышения эффективности технологии, основанной на компаундировании в расплаве полимер/глинистых нанокомпозитов постоянно ведется поиск специальных технологических приемов, использующих широкие возможности современного оборудования. При этом применяются различные варианты модернизации оборудования, введение в технологию дополнительных стадий, основанных на реакционных процессах в расплавах, использование приемов, позволяющих управлять уровнем сдвиговых и тепловых воздействий на реакционную систему.

Уже, в частности, упоминалось о возможности применения ультразвуковой экструзионной технологии [175] для нанокомпозитов на основе ПП. В технологии «ультразвуковой экструзии» в экструзионной линии используется специальная цилиндрическая головка, генерирующая ультразвуковые колебания в процессе компаундирования. Под действием колебаний в расплаве материала возникают сдвиговые напряжения облегчающие расслаивание и распределение глины в объеме полимера [175, 182]. Несмотря на то, что в обоих случаях (при обычной и ультразвуковой экструзии) образуются интеркаляционные наноструктуры при ультразвуковом методе удается получить материалы с более мелкими размерами частиц наполнителя и с наличием некоторого количества эксфолиированной глины.

В работе [183] была проанализирована возможность использования при получении нанокомпозитов на основе ПП и глины метода литья под давлением с динамическим уплотнением. На стадии выдержки под давлением к расплаву нанокомпозита прикладываются сдвиговые усилия за счет использования специальных поршней с гидравлическим приводом, которые вынуждают расплав перемещаться с определенной частотой в различных направлениях при постепенном его затвердевании, которое первоначально происходит вблизи стенки формы, а затем охватывает и центральную часть формуемого образца. Показано, что при движении от поверхности к сердцевине образца степень эксфолиирования частиц наполнителя значительно увеличивается. Это вызвано постоянным воздействием на материал сдвиговых напряжений, направленных от внешнего слоя к сердцевине. Полученные результаты также свидетельствуют о том, что существует некая критическая величина сдвиговых напряжений, при которой процесс расслоения глины на отдельные пласты осуществляется очень эффективно.

В статьях [184, 185] описан метод прямого

компаундирования, который также можно использовать при получении нанокомпозитов на основе гидрофобных и гидролитически стойких полимеров, например ПП. При его реализации глину, предназначенную для получения нанокомпозита, нет необходимости подвергать предварительному органомодифицированию. В данной технологии используется специальный двухшнековый экструдер, в котором шнек оснащается четырьмя отдельными зонами и имеет очень большую величину отношения длины к диаметру (L/D = 77:1). ПП, ПП-п-МА, необработанная глина и соль алкиламмония подаются в экструдер в первую зону и предварительно перемешиваются. Во второй зоне в материальный цилиндр подается вода, что позволяет перевести глину в суспензию и относительно равномерно распределить ее в массе ПП. После этого вода испаряется в третьей и четвертой зонах экструдера. С помощью этой технологии глину можно относительно легко эксфолиировать и равномерно распределить ее в массе ПП. Получаемые при этом материалы обладают примерно такими же механическими характеристиками, как и нанокомпозиты на основе ПП и органоглины, полученные обычным методом.

Для улучшения технических характеристик полимер/глинистых нанокомпозитов может использоваться уже упоминавшийся двухстадийный процесс компаундирования, основанный на применении суперконцентратов (мастербатчей) наноглин. При его реализации вначале (первая стадия) осуществляется подготовка высококонцентрированного нанокомпозита на основе матричного полимера и глины, который впоследствии разбавляется исходным полимером на второй стадии компаундирования. Установлено [186, 187], что при двухстадийном процессе смешения удается добиться более высокой степени расслоения (эксфолиирования) глины. Следует также отметить, что при двухстадийном процессе слоевая структура глины формируется, в основном, на первой стадии процесса, а последующее «разбавление» композита матричным полимером незначительно сказывается на этой структуре.

При получении нанокомпозитов на основе полиолефинов и глины предложено несколько оригинальных методов, основанных на реакционном компаундировании. В частности, в работе [188] описана технология, при реализации которой движущей силой процесса расслоения глины являются химические взаимодействия. Согласно ней нанокомпозит на основе ПП и глины получен при компаундировании в расплаве с одновременной прививкой к макромолекулам полярного мономера. Процесс интеркаляции осуществляется при введении в реакционную смесь ПАВ (обычноалкиламмония) ненасыщенного мономера (эпоксипропил метакрилата), а также свободнорадикального инициатора. Полученная органоглина характеризуется значительно большей величиной расстояния между отдельными слоями наполнителя (2,98 нм) по сравнению с традиционными органоглинами (1,96 нм). Кроме того, введение непредельного мономера позволяет осуществить процесс совместной интеркаляции. Наличие в системе непредельного мономера позволяет осуществлять процесс прививки его к макромолекулам на стадии реакционного смешения в расплаве. Методами широкоугловой рентгенографии и ПЭМ показано, что между слоями образовавшейся органоглины образуются более значительные расстояния. Наблюдается также факт увеличения степени взаимодействия компонентов в результате прививания к макромолекулам ПП полярного мономера, что способствует существенно повышению качества распределения глины в ПП матрице.

В работе [189] рассмотрена возможность использования MA В качестве реакционноспособного реагента, с помощью которого можно было бы получать нанокомпозиты на основе ПП и вермикулита одновременно с компаундированием материала. МА при этом являлся одновременно агентом, в котором набухает глина, а также мономером, с помощью которого осуществлялась функционализация макромолекул ПП, оказывающая компатибилизирующее влияние на нанокомпозит. Результаты исследований указывают на то, что молекулы МА могут относительно легко проникать в галереи глины, что позволяет эффективно увеличивать межслоевое расстояние. В то же время в расплаве МА может прививаться к цепочкам ПП, что позволяет улучшить совместимость образующегося ПП-п-МА и вермикулита. Таким образом, подобный метод позволяет получать нанокомпозиты на основе ПП и вермикулита за счет простого смешения в расплаве ПП и глины, модифицированной МА.

В работах [189, 190] предложен еще один способ получения нанокомпозитов на основе ПП и глины за счет использования метода реакционного компаундирования с образованием промежуточного суперконцентрата. Подобный суперконцентрат был получен учеными методом «жидкого компаундирования» или «компаундирования в суспензии». При этом в качестве полимераносителя (основа концентрата) в исследованиях использован эпоксидный олигомер. После этого ПП и суперконцентрат компаундировали в расплаве в присутствии компатибилизатора (ПП-п-МА). Предположено, что остатки МА, присоединенные к цепочке ПП, могут реагировать с эпоксидными группами олигомеров, в результате чего в процессе компаундирования в расплаве может образовываться блок-сополимер ПП и эпоксидной смолы. Подобный процесс сополимеризации оказывает двойное влияние на структуру и свойства получаемых нанокомпозитов: с одной стороны, сополимер выступает в качестве компатибилизатора, улучшая совместимость ПП и эпоксидной смолы, что позволяет повысить степень и качество распределения наполнителя в массе полимерного материала; с другой стороны, процесс сополимеризации позволяет минимизировать отрицательные последствия низкого значения молекулярной массы компонентов, таких как ПП-п-МА и эпоксидный олигомер, то есть предотвратить возможность ухудшения характеристик нанокомпозита

При практической реализации метода экструзионного компаундирования в расплаве полимер/глинистых нанокомпозитов, особенно на основе гидролитически и термически нестабильных, перерабатываемых при высоких температурах термопластов, могут возникнуть затруднения, обусловленные чрезмерной деструкцией макромолекул, активируемой СГС. Кроме того, при высокой температуре компаундирования возможна термодеструкция ПАВ в объеме галерей СГС, что приводит к уменьшению межплоскостного расстояния и ухудшению эксфолиирования наночастиц в объеме полимера [16]. Продукты деструкции ПАВ, являясь химически активными, могут при проникновении в объем полимера дополнительно интенсифицировать деструкцию макромолекул, что неизбежно негативно сказывается на свойствах материала.

К числу подобных полимеров относится, в частности, полиэтилентерефталат. Специфической особенностью ПЭТ при переработке из расплава является его высокая чувствительность к термическому разложению в присутствии воды, различных низкомолекулярных примесей, что приводит к снижению молекулярной массы и ухудшению свойств, а также участие концевых групп макромолекул в различных реакциях, протекающих в расплаве данного полиэфира [96].

Применение для получения нанокомпозитов ПЭТ/глина современного компаундирующего оборудования потенциально позволяет за счет направленного изменения технологических условий и параметров процесса изменять в широких пределах свойства получаемых материалов. В работе [191], в частности, выполнен анализ влияния температурного режима работы материального цилиндра двухшнекового компаундирующего экструдера на особенности структуры и механические свойства нанокомпозитов ПЭТ/глина. В серии выполненных экспериментов использовали три принципиально отличающиеся температурные режимы работы материального цилиндра экструдера (рис. 11).

В качестве СГС использованы исходный Na^+ -монтмориллонит и органоглина Cloisite 30B. Компаундирование материалов осуществляли по экструзионной технологии с использованием двухшнекового экструдера с односторонним вращением шнеков (диаметр шнеков 35 мм, L/D=40) при температуре в основных зонах смешения превышающей температуру плавления ПЭТ (экстру-

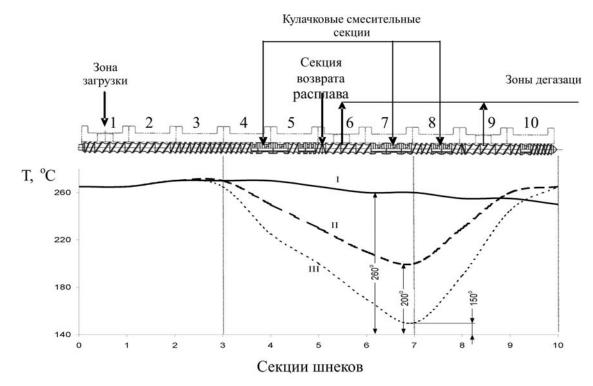


Рисунок 11 – Значения температур отдельных секций материального цилиндра по длине шнеков; обозначения температурных режимов компаундирования I-III

зия в расплаве) и ниже этой температуры на $\approx 50^{\circ}$ и ≈ 100 °C (низкотемпературная экструзия). Показано, что переход от режима, характерного для экструзии в расплаве, к низкотемпературной экструзии способствует повышению показателей деформационно-прочностных свойств нанокомпозитов ПЭТ/глина.

По данным рентгеноструктурного анализа степень интеркалирования наноглин в матрице ПЭТ повышается при переходе к режимам низкотемпературной экструзии.

Установлено нуклеирующее влияние наноглин на кристаллизацию ПЭТ, усиливающееся при повышении степени переохлаждения полимера в материальном цилиндре экструдера. Применение режима низкотемпературной экструзии позволяет не только снизить негативные последствия деструкции макромолекул ПЭТ и повысить за счет этого показатели механических свойств получаемых материалов, но также улучшить расслаивание в объеме полимера агрегатов наночастиц при использовании наноглин, не подвергнутых обработке ПАВ.

Свойства нанокомпозитов полимер/глина

Механические свойства

В наполненных полимерах повышение механических характеристик обеспечивается за счет того, что часть механической нагрузки передается через наполнитель при условии наличия прочной связи матрицы с его поверхностью. Чем больше поверхность наполнителя, тем более выражен ар-

мирующий эффект. Это частично объясняет, почему слоистые силикаты, имеющие чрезвычайно высокую удельную площадь поверхности (≈800 ${\rm M}^2/\Gamma$) способствуют резкому повышению модуля даже при их малой концентрации в полимере. В традиционных наполненных полимерах модуль, как правило, повышается линейно с увеличением объемной концентрации наполнителя. Для полимер/глинистых нанокомпозитов характерен резкий прирост модуля при низкой концентрации наноглины [88, 117, 192]. Как правило, при введении наноглин в термопласты наблюдается рост прочности и жесткости полимера. В табл. 3 в качестве примера приведено влияние добавок наноглин на механические свойства некоторых полимеров. Как видно из нее, для отдельных композитов введение глины может не приводить к росту прочности при растяжении. Это характерно, прежде всего, для термопластов, обладающих высоким относительным удлинением при растяжении. Введение наноглины обычно снижает относительное удлинение, что и приводит к снижению прочности при растяжении, определяемой при максимальном значении относительного удлине-

Принципиальным является вопрос о влиянии расслаивания наноглины на механические свойства наноматериалов. График зависимости модуля Юнга для нанокомпозита ПА6/глина от концентрации наноглины приведен на рис. 12. Видно, что модуль быстро растет по мере повышения концентрации о-ММТ вплоть до 10 мас.%. Затем

Нанокомпозит	Концентрация глины, мас.%	Модуль Юнга, ГПа	Прочность при растяжении, МПа	Литература
ПА6/о-ММТ	0 3,2 7,2	2,75 3,92 5,70	69,7 84,9 97,6	[67]
ПП/ПП-п-МА-7,2%/о-ММТ	0 7,2	0,714 0,838	-	[193]
ПП/ПП-п-МА-21,6%/о-ММТ	0 7,2	0,760 1,010	-	[193]
C3BA/Cloisite Na ⁺	0 3	0,0122 0,0135	28,4 25,9	[194]
CЭBA/Cloisite 20A	3	0,0249	25,8	[194]
CЭBA/Cloisite 30B	3	0,0228	30,7	[194]
СЭВА/Nanofil 15	3	0,0240	26,7	[194]
Мягкий полиуретан/Cloisite 30B	0 3 7	0,0072 0,0114 0,0193	_	[76]
Твердый полиуретан/Cloisite 30B	0 3 7	0,061 0,081 0,119	-	[76]
ПЭВП/о-ММТ	0 1,8 2.8	1,020 1,250 1,380	27 26 26	[195]

Таблица 3 — Модуль Юнга и прочность при растяжении полимер/глинистых нанокомпозитов, полученных компаундированием в расплаве

рост модуля замедляется, что авторами работы [117] связывается с переходом от полностью расслоенных глинистых структур к частичнорасслоенным (для 10 мас.% глины и выше).

В другой работе [65] на примере нанокомпозитов ПА66/органоглина показано, что при увеличении концентрации о-ММТ предел текучести при растяжении быстро растет. Однако этот рост прекращается при концентрации глины >5 мас.%. Аналогичный эффект характерен и для модуля упругости для данных систем.



Рисунок 12 — Влияние содержания глины на модуль упругости при растяжении, измеренный при комнатной температуре, нанокомпозитов ПА6/о-ММТ полученных интеркалированием из расплава [117]

Близкий результат описан в работе [88] на примере нанокомпозитов ПА12/глина. По сравнению с исходным полиамидом 12 модуль упругости при растяжении возрастает на 40% при введении только 5 мас.% глины, при некотором росте механической прочности. Последующий рост концентрации глины приводит к постепенному

снижению предела текучести при растяжении, поскольку данный показатель зависит от степени дисперсии глины. Следовательно, факторы, определяющие степень диспергирования глины в значительной степени влияют на прочностные характеристики нанокомпозитов.

К числу факторов, которые могут играть решающую роль для улучшения механических свойств полимер/глинистых нанокомпозитов, относятся органомодифицирование глины и введение компатибилизатора в полимерную матрицу.

Так, например, данные рис. 13 указывают на то, что при увеличении количества атомов углерода в цепочке заместителей с 8 до 12 наблюдается резкое увеличение модуля упругости Юнга и верхнего предела текучести нанокомпозитов ПП/глина. Подобное резкое увеличение показателей объясняется достижением определенной длины цепочки алкидного заместителя, необходимой для увеличения межплоскостного расстояния и высокой степени диспергирования СГС в объеме ПП.

Из рис. 13 видна также определяющая роль компатибилизатора. В данном случае это добавка 20 мас.% ПП-п-МА. В случае отсутствия компатибилизатора модуль упругости и верхний предел текучести в зависимости от типа ПАВ изменяются незначительно. Введение компатибилизатора приводит к интенсификации взаимодействия неполярного ПП с поверхностью органоглины. В результате наблюдается резкое упрочнение материала.

Необходимость введения компатибилизатора является общим правилом для упрочненных нано-композитов полиолефин/глина. От типа применяемого компатибилизатора, его химической структуры, молекулярного веса и других свойств в значительной степени зависят свойства н-ПКМ

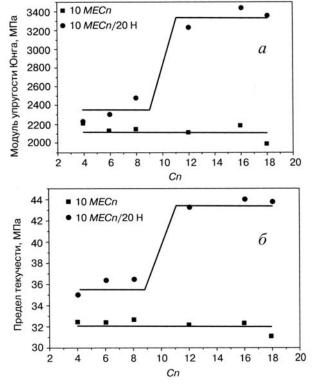


Рисунок 13 — Влияние длины алкильного заместителя в аммонийном ПАВ на модуль упругости (a) и верхний предел текучести (δ) при растяжении н-ПКМ ПП/о-ММТ-10 %; Cn — число атомов углерода в алкильном радикале; H — компатибилизатор — ПП, функционализированный прививкой МА (марка Hostaprime HC5), его концентрация 20 мас.%.

при использовании даже наиболее эффективного ПАВ [9].

На механические свойства нанокомпозитов можно также влиять за счет изменения параметров процесса компаундирования. Как правило, максимальные значения модуля упругости при растяжении и изгибе достигаются при использовании в процессе компаундирования максимальных значений скорости вращения шнеков (то есть при максимально возможных скоростях сдвига) и минимальных значениях температуры расплава [177]. Кроме того, уровень значений показателей механических свойств нанокомпозитов, полученных при использовании концентратов наноглин, обычно имеет более высокие значения по сравнению с таковыми для материалов, полученных по одностадийной технологии [187].

Наиболее типичным при введении наноглин в термопласты является снижение их ударной вязкости. Причиной этого может быть слишком малый размер наночастиц, поскольку эффективный размер включений в полимерную матрицу, которые могут препятствовать распространению трещины, составляет не менее 0,1 мкм [140]. Размеры наночастиц слишком малы, чтобы повысить ударную вязкость за счет увеличения кривизны траектории трещины. Тем не менее, известны работы, в которых показано, что при оптимальном органомодифицировании наноглин наряду с другими по-

казателями механических свойств может обеспечиваться и повышенная ударная вязкость [9,65]. Согласно [65] ударная вязкость по Изоду с надрезом для ПП66/органоглина повышается от 98 до 146 Дж/м при введении 5 мас.% глины и сохраняется повышенной по сравнению с чистым ПА66 даже при более высокой концентрации глины.

Считается [197], что для обеспечения повышенного уровня ударной вязкости в полимер/глинистых нанокомпозитах требуется определенный уровень интеркалирования агломератов глины, при котором обеспечивается создание дополнительной площади поверхности, препятствующей распространению трещины. Морфология нанокомпозитов имеет решающее значение в механизме разрушения при ударном нагружении. Морфология с интеркалированными включениями наноглины может обеспечить улучшение данного свойства, что недостижимо для полностью расслоенных структур.

Известно несколько работ [68, 198], в которых описаны синергические эффекты повышения прочностных характеристик при совместном введении в термопласты органоглины - коротких стекловолокон (СВ). Так согласно [198] нанокомпозиты ПА6/глина-3 мас.% с добавкой 30 мас.% СВ обладают прочностью при растяжении на 11% более высокой, чем материалы, содержащие только волокнистый наполнитель, а модуль упругости превышает таковой для стеклонаполненного композита на 42%. Синергическое влияние наноглины и СВ на прочность при растяжении и модуль упругости наблюдается тогда, когда полностью расслоенный композит ПА6/глина используется в качестве матрицы для ввода СВ. Согласно [68] при добавлении 5 мас.% глины модуль упругости со сравнению с чистым ПА6 повышается на ≈38% (для композита ПА6/СВ без добавок наноглины прирост значений модуля составляет 22%), а для тройной системы ПА6/глина/СВ прирост составляет 81%, что заметно превышает ожидаемое увеличение на основе принципа аддитивности. Сказанное свидетельствует о чрезвычайной перспективности развития исследований и прикладных разработок в области нанокомпозитов, получаемых при использовании гибридных наполнителей.

Деформационная теплостойкость

При введении наноглины в кристаллизующиеся термопласты изменение их температуры плавления практически не происходит. Однако многократно подтвержден факт существенного повышения деформационной теплостойкости для нанокомпозитов на основе как полярных, так и неполярных термопластов [3, 5, 9, 127]. По данным, например, работы [3] введение в ПА6 4 мас.% органоглины (ММТ обработанный тетрафенилфосфонием) повышает деформационную теплостойкость с 62 °C до 112 °C. Для исходного ПП деформационная теплостойкость составляет

109 °C, а для нанокомпозитов, содержащих 3, 6 и 9 мас. % ММТ, обработанного смесью гидрированных и фторированных алкилсодержащих ПАВ, соответственно 144, 152, и 153 °C [127]. Эффект столь сильного повышения деформационной теплостойкости кристаллизующихся термопластов при введении относительно малых количеств наноглины является неординарным и, безусловно, вызван образованием развитой межфазной границы в зонах контракта нанонаполнитель—матрица.

Барьерные свойства

Распределение пластин эксфолиированной глины в объеме полимера приводит, как правило, к снижению проницаемости материала по отношению к газам и парам воды [9, 12]. Например, при концентрации в ПП наноглины, равной 6 мас.% значение коэффициента проницаемости кислорода уменьшается на примерно 24%, а диоксида углерода - на ≈47% [127]. Согласно [199] незначительные добавки о-ММТ к ПЭТ эффективно снижают кислородопроницаемость пленочных материалов, предназначенных для упаковки. При концентрации о-ММТ 3 мас.% это снижение достигает 50% по сравнению с чистым ПЭТ. Подобные эффекты объясняются тем, что при введении в матричный полимер эксфолиированной наноглины существенно усложняется траектория, вдоль которой вынуждены диффундировать молекулы газа (пара), поскольку их проникновение напрямую через монопластины глины исключено. Выдающиеся барьерные свойства полимер/глинис. тых нанокомпозитов предопределяют широкие перспективы их применения в пленочных или листовых материалах для разнообразной упаковки и необходимость появления новых технических разработок в данной области.

Огнестойкость

Введение добавок наноглин в термопласты, как правило, способствует повышению их огнестойкости. Согласно литературным данным [123, 200, 201] наноглина ускоряет образование кокса (карбонизацию) на поверхности горящего образца, что предотвращает поступление продуктов горения в зону горения. Теплопередача от внешнего источника или из пламени инициирует термическое разложение органо-глины и полимера. Карбонизованный слой, образующийся на поверхности во время горения обогащен силикатами и может рассматриваться как разновидность углеродсиликатного наноматериала [202, 203]. Именно этот слой обеспечивает барьерную защиту для горящего образца, снижая тепло- и массоперенос в зоне горения. Уголь изолирует следующий под ним слой полимера от потоков тепла, а также замедляет проникновение кислорода к полимеру и диффузию горючих газообразных продуктов деструкции макромолекул в зону горения. Этот механизм обсуждался в большинстве работ, касающихся огнестойких свойств нанокомпозитов [123].

Следует отметить, что введением только наноглин в полимеры не удается обеспечить высшую категорию стойкости к горению (V-0 по UL-94). Однако при совокупном использовании наноглин и традиционных микродисперсных антипиренов удается реализовать синергические эффекты усиления огнегасящего действия и получить материалы с выдающейся огнестойкостью [6]. В частности, известен опыт успешного комбинирования наноглин с галогенсодержащими антипиренами (ПП с декабромдифениловым эфиром [204, 205]; ПП с декабромдифенилоксидом и трехокисью сурьмы [127], антипиренами на основе красного фосфора [206] или фосфатов, включенных в органомодификацию наноглины [207]). Эффекты синергического усиления огнегасящего действия при совместном введении в полимеры наноглин и традиционных антипиренов создают возможности создания широкого спектра новых типов антипирирующих систем, пригодных для коммерческого освоения.

Помимо описанных свойств добавки наноглин, вводимые при смешении в расплаве, позволяют управлять кристалличностью кристаллизующихся термопластов, способствуют повышению термостабильности макромолекул и регулированию реологические свойства расплавов, улучшают совместимость в смесях несмешиваемых полимеров, повышают способность полимеров к биологическому разложению и атмосферостойкость материалов, приводят к получению армированных оптически прозрачных материалов и т.д. К сожалению, в связи с ограниченным объемом данного обзора остановиться подробнее на рассмотрении специфики влияния наноглин на упомянутые характеристики не представляется возможным. Частично ответы на эти вопросы можно получить, рассмотрев относительно свежие обзоры и статьи [9, 12, 14–16, 21, 28, 29, 208–210].

Выводы и перспективы

За практически 30-летнюю историю с момента открытия полимер/глинистых н-ПКМ выяснены их важнейшие преимущества и недостатки. Установление возможности полного расслаивания (эксфолиирования) органоглин в объеме полимера при компаундировании в расплаве явилось мощным стимулом для интенсивного исследования данной технологии и свойств образующихся н-ПКМ с целью их коммерциализации. Сейчас совершенно очевидно, что в технологии н-ПКМ на базе термопластов метод их компаундирования, основанный на реакционном смешении в полимерном расплаве, является основным и нашел массовое практическое применение. При его использовании представляется возможным на однотипном технологическом оборудовании получать н-ПКМ с самыми разнообразными свойствами,

предназначенные для конкретных применений. Данная технология может быть успешно реализована на малых и средних предприятиях, а не только на крупных фирмах по синтезу полимеров. Важнейшие преимущества этой технологии — экологическая безопасность, отсутствие необходимости в создании специального технологического оборудования, практически неограниченные возможности по созданию широкого марочного ассортимента технически ценных н-ПКМ.

К настоящему времени накоплена и систематизирована техническая информация, на основании которой можно целенаправленно осуществлять подбор органоглин (способов химического модифицирования СГС) для производства н-ПКМ, устанавливать уровень значений рецептурных и технологических факторов, определяющих степень расслаивания СГС в полимерной матрице, характер и стабильность образующихся морфологических структур, интенсивность межфазных взаимодействий (распределение наночастиц в отдельных фазах несовместимых полимерных смесей) и потребительские свойства н-ПКМ.

Компаундированием в расплаве могут быть получены н-ПКМ с комплексом технических характеристик, не уступающих таковым, при их получении другими методами, например, на стадии синтеза макромолекул. К важнейшим их преимуществам следует отнести повышенные прочность, модуль упругости, деформационную теплостойкость и огнестойкость, способность к биоразложению, высокие барьерные характеристики (низкую газопроницаемость), улучшенные глянец поверхности блочных и пленочных изделий и окрашиваемость, способность компатибилизировать смеси несовместимых полимеров. Эти преимущества предопределяют большую коммерческую значимость полимер/глинистых н-ПКМ при изготовлении деталей технического назначения, упаковки, в том числе биодеградируемой.

Для получения н-ПКМ наиболее предпочтительно применение двухшнековых экструдеров с односторонним вращением шнеков. Требуемая степень диспергирования (расслаивания) наночастиц при этом обеспечивается, прежде всего, составом н-ПКМ, где определяющими являются природа базового полимера, тип, концентрация ПАВ, используемого для подготовки органоглины, конечный состав материала и технологические факторы, охватывающие как специфику секционной конструкции шнеков экструдера, так и уровень значений отдельных параметров. При использовании специальных приемов компаундирования, реализуемых на экструзионном оборудовании, таких как, например, «ультразвуковое диспергирование», «мокрое формование» при использовании водных дисперсий глин, «низкотемпературная экструзия», могут быть получены н-ПКМ с комплексом улучшенных характеристик. Применение этих подходов как и, видимо, новых еще разрабатываемых технологических решений позволит успешно решить проблему агрегации наночастиц в полимерной матрице. Следует также учитывать, что в отдельных случаях, например при создании огнестойких н-ПКМ, не следует стремиться к получению предельно эксфолиированных структур глины в полимере, что поможет снизить стоимость материала за счет упрощения операций компаундирования.

Перспективы дальнейшего совершенствования коммерческих технологий полимер/глинистых н-ПКМ будут зависеть от результатов исследований по углублению представлений о диспергировании наноглин в расплавах полимеров, взаимодействия макромолекул с поверхностью частиц глины. Большой интерес данные вопросы приобретают для н-ПКМ на базе смесей полимеров, в том числе несовместимых или частичносовместимых. Для них особую актуальность приобретает информация, связанная с влиянием глин на совместимость компонентов в смесях, неравномерностью распределения наночастиц, взаимодействием отдельных полимерных компонентов с наночастицами, распределением и свойствами последних в межфазных зонах. Эти сложные вопросы, как и исследования, направленные на изучение отдельных уникальных свойств н-ПКМ с целью их коммерциализации, представляют интерес для перспективных исследований и разработок.

Обозначения

АПТС – (аминопропил)триэтокси силан; ВА - винил ацетат; ЕКО - емкость катионного обмена; МА – малеиновый ангидрид; ММТ – монтмориллонит; о-ММТ – органомодифицирован-(обработанный ПАВ) монтмориллонит; н-ПКМ – нанокомпозит; ПА – полиамид; ПА6, 66, 11 и 12 – полиамиды 6, 66, 11 и 12; ПБТ – полибутилентерефталат; ПИ - полиимид; ПК - поликарбонат. ПО – полиолефин; ПП – полипропилен; ПС полистирол; ПЭ – полиэтилен; ПЭВП – полиэтилен высокой плотности; ПЭО - полиэтиленоксид, ПЭТ – полиэтилентерефталат, СЭВА – сополимер этилена с винилацетатом; ФПО - функционализированный полиолефин (ПО с привитым полярным мономером); ФПП - функционализированный полипропилен; ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия; D, L – диаметр и длины шнеков; d и h – диаметр и толщина отдельной пластинки глины; p = d/h – аспектное или характеристическое отношение сторон в наноглине; d_{001} - расстояние между отдельными пластинками глины.

Литература

1. Composite material and process for manufacturing same: пат. США 4739007, МПК C08L77/02, C08K3/34 / Okada A., Fukushima A., Kawasumi M., Inagaki S., Usuki A., Sugiyama S., Kurauchi T., Kamigaito O.; заявитель Kabushiki Kaisha Toyota Chou Kenkyusho. – № US 06/909,472; заявл. 19.09.1986; опубл. 19.04. 1988.

- Synthesis and characterization of Nylon 6-Clay Hybrid / A. Okada [et. al.] // Polymer Preprints. – 1987. – Vol. 28. – P 447–448
- Okada, A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites / A. Okada, A. Usuki // Macromolecular Materials and Engineering. – 2006. – Vol. 291, No. 12. – P. 1449–1476.
- Utracki, L.A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites / L.A. Utracki. – London: Rapra Tech. Ltd., 2004. – 496 p.
- Ray, S.S. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing / S.S. Ray, M. Okamoto // Progress in Polymer Science. – 2003. – Vol. 28. – P. 1539– 1641
- Okamoto, M. Advances in Polymeric Nanocomposites / ed. M. Okamoto. – CMC Publishers, Tokyo, 2004.
- Pinavaia, T.J. Polymer-Clay Nanocomposites / T.J. Pinavaia,
 G. Beall. Wiley, New York, 2000. 370 p.
- Hybrid Organic-Inorganic Composites / A. Okada [et. al.] // ACS Symposium Series, Journal of the American Chemical Society. – 1995. – No. 585. – P. 55–65.
- Pavlidou, S. A review on polymer-layers silicate nanocomposites / S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides // Progress in Polymer Science. 2008. Vol. 33, Is. 12. P. 1119–1198.
- Ke, Y.C. Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites / Y.C. Ke, P. Stroeve. Elsevier, Amsterdam. 2005. 398 p.
- Kato, M. Polyamide/clay nanocomposites / M. Kato, A. Usuki // Polymer Nanocomposites: edited Y.-W. Mai and Zh.-Zh. Yu. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England. 2006. P. 3–28.
- Paul, D.R. Polymer nanotechnology: Nanocomposites / D.R. Paul, L.M. Robeson // Polymer. – 2008. – Vol. 49, Is. 15. – P. 3187–3204.
- Utracki, L.A. Review. Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs) / L.A. Utracki, M. Sepehr, E. Boccaleri // Polymers for Advanced Technologies. – 2007. – Vol. 18, Is. 1. – P. 1–37.
- 14. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов; от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В.А. Герасин [и др.] // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, №4. – С. 303–332.
- Pesetskii, S.S. Tribological behavior of polymer nanocomposites produced by dispersion of nanofillers in molten thermoplastics / S.S. Pesetskii, S.P. Bogdanovich, N.K. Myshkin // Tribology of polymeric nanocomposites (Second Edition): edited K. Friedrich, A.K. Schlarb Elsievier, Oxford. 2013. Ch. 5. P. 119–162.
- Chow, W.S. Polyamide blend-based nanocomposites: A review / W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak // Express Polymer Letters. 2015. Vol.9, No.3. P. 211–232.
- 17. Полимерные нанокомпозиты / под ред. Ю.-В. Май, Ж.-Ж. Ю., пер. с англ. М.: Техносфера, 2011. 687 с.
- Композиты на основе полиолефинов / под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю, пер. с англ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – 744 с.
- Tribology of polymeric nanocomposites / ed. K. Friedrich, A. K. Schlarb. Elsievier, Oxford. 2013. 568 p.
- Multifunctionality of Polymer Composites. Challendgesand New Solutions / ed. K. Friedrich, U. Breuer. – Elsievier, Oxford. – 2015. – 946 p.
- Rubber-Clay nanocomposites. Science, Technology, and Applications / ed. M. Galimberti. Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 2011. 601 p.
- 22. Galimberti M. Recent advancements in rubber nanocomposites / M. Galimberti [et al] // Rubber Chemistry and Technology. 2014. Vol. 87, No3. P. 417–442.
- 23. Vaia, R.A. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates / R.A Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis // Chemistry of Materials. 1993. Vol. 5, Is. 12. P. 1694–1696.
- 24. Vaia, R.A. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates / R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis // Chemistry of Materials. – 1994. Vol. 6, No 7. – P. 1017–1022.
- Kinetics of Polymer Melt Intercalation / R.A. Vaia [et al] // Macromolecules. – 1995. Vol.28, No 24. – P. 8080–8085.

- Proc. 6-th Japan International SAMPE Symposium/ M. Kato, [et al] – 1999. – 693 p.
- 27. Polymer composite material and process for preparing the same: пат. 6472460 США, МПК7 В29С47/00, С08К9/04, В29В7/48, В29С47/40 / Okamoto H., Kato M., Hasegawa N., Usuki A., Sato N.; заявитель Toyota Chuo Kenkyuusho. № US 09/424,240; заявл.19.06.1998; опубл. 29.10.2002 // http://worldwide.espacenet.com.
- Frontini, P.M. Trends in the multifunctional performance of polyolefin/clay nanocomposite injection moldings / P.M. Frontini, A.S. Pouzara // Multifunctionality of Polymer Composites. Challendges and New Solutions; ed. K. Friedrich, U. Breuer. – Elsievier, Oxford. 2015. – Ch 6. – P. 213– 245.
- Ray, S.S. Multifunctional nanobiocomposites of biodegradable polylactide and nanoclay / S.S. Ray // Multifunctionality of Polymer Composites. Challendges and New Solutions; ed. K. Friedrich, U. Breuer. Elsivier, Oxford, 2015. Ch. 5. P. 144–212.
- 30. Лу, С. Нанокомпозиты на основе полипропилена и глинистых частиц / С. Лу, К. Ван, Я.Ц. Чуа // Композиты на основе полиолефинов; под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю, пер. с англ. СПб: Научные основы и технологии, 2014. Гл. 10. с. 310–350.
- Van Olphen, H. An introduction to clay colloid chemistry / H. van Olphen / Interscience Publishers; John Wiley & Sons, 1963. – 301 p.
- 32. LeBaron, P.C. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview / P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia // Applied Clay Science. 1999. Vol.15. P. 11–29.
- Pinnavaia, T.J. Polymer-clay nanocomposites / ed. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall. New York: John Wiley & Sons, 2000. 370 p.
- 34. Yariv, S. Organo-clay complexes and interactions / ed. S. Yariv, H. Cross New York: Marcel Dekker, 2002. 680 p.
- 35. Mai, Y. Polymer nanocomposites / ed. Y. Mai, Z. Yu Cambridge: Woodhead, 2006. 594 p.
- Fornes, T.D. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories / T.D. Fornes, D.R. Paul // Polymer. 2003. Vol.44, Is.17. P. 4993–5013.
- Paul, D.R. The interlayer swelling and molecular packing in organoclays / D.R. Paul, Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu // Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 292, Is. 2. – P. 462–468
- 38. Heinz, H. Self-Assembly of Alkylammonium Chains on Montmorillonite: Effect of Chain Length, Head Group Structure, and Cation Exchange Capacity / H. Heinz, R.A. Vaia, R. Krishnamoorti, B.L. Farmer // Chemical of Materials. – 2007. – Vol.19, Is.1. – P. 59–68.
- Ploehn, H.J. Quantitative Analysis of Montmorillonite Platelet Size by Atomic Force Microscopy / H.J. Ploehn, C. Liu // Industrial Engineering Chemistry Research. – 2006. – Vol. 45, Is. 21. – P. 7025–7034.
- Alexandre, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, P. Dubois // Materials Science and Engineering: R: Reports. - 2000. - Vol. 28, Is. 1-2. - P. 1-63.
- Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites / C.H. Davis [et al] // Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2002. – Vol. 40, Is. 23. – P. 2661–2666
- Morgan, A.B. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study / A.B. Morgan, J.W. Gilman // Applied Polymer Science. – 2003. – Vol. 87, Is. 8. – P. 1329–1338.
- 43. Lee, H.-S. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties / H.-S. Lee, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, D.R. Paul // Polymer. 2005. Vol. 46, Is. 25. P. 11673–11689.
- 44. Kim, D.H. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: Morphology and mechanical proper-

- ties / D.H. Kim, P.D. Fasulo, W.R. Rodgers, D.R. Paul // Polymer. 2007. Vol. 48, Is. 20. P. 5960–5978.
- Hussain, F. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview / F. Hussain, M. Hojjati // Journal of Composite Materials. – 2006. – Vol. 40, Is. 17. – P.1511–1575.
- 46. Yoon, P.J. Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation / P.J. Yoon, D.L. Hunter, D.R. Paul // Polymer. 2003. Vol. 44, Is. 18. P. 5341–5354.
- 47. Shah, R.K. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites / R.K. Shah, D.R. Paul // Polymer. 2006. Vol. 47, Is. 11. –p. 4075–4084.
- Lincoln, D.M. Isothermal Crystallization of Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposites / D.M. Lincoln, R.A. Vaia, R. Krishnamoorti // Macromolecules. – 2004. – Vol. 37, Is. 12. – P. 4554–4561.
- Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites / D.M. Lincoln [et al] // Polymer. – 2001. – Vol. 42, Is. 25. – P. 09975– 09985
- Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites / D.M. Lincoln [et al] // Polymer. – 2001. – Vol. 42, Is. 4. – P. 1621–1631.
- 51. Vaia, R.A. Analysis of small-angle scattering of suspensions of organically modified montmorillonite: Implications to phase behavior of polymer nanocomposites / R.A. Vaia, W. Liu, H. Koerner // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2003. – Vol. 41, Is. 24. – P. 3214–3236.
- 52. Interface morphology and phase separation in polymer-dispersed liquid crystal composites / R.S. Justice [et al] // Polymer. 2005. Vol. 46, Is. 12. P. 4465–4473.
- Schaefer, D.W. How Nano Are Nanocomposites? / D.W. Schaefer, R.S. Justice // Macromolecules. – 2007. – Vol.40, Is.24. – P. 8501–8517.
- 54. Solid state NMR characterization and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite / S. Bourbigot [at al] // Polymer. – 2004. – Vol. 45, Is. 22. – P. 7627–7638.
- VanderHart, D.L. Solid-State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites.
 Measurement of Clay Dispersion, Crystal Stratification, and Stability of Organic Modifiers / D.L. VanderHart, A. Asano, J.W. Gilman // Chemistry of Materials. 2001. Vol. 13, Is. 10. P. 3796–3809.
- 56. VanderHart, D.L. Solid-State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites. 1. Crystallinity, Morphology, and the Direct Influence of Fe3+ on Nuclear Spins / D.L. VanderHart, A. Asano, J.W. Gilman // Chemistry of Materials. 2001. Vol. 13, Is. 10. P. 3781–3795.
- VanderHart, D.L. NMR Measurements Related to Clay-Dispersion Quality and Organic-Modifier Stability in Nylon-6/Clay Nanocomposites / D.L. VanderHart, A. Asano, J.W. Gilman // Macromolecules. – 2001. – Vol. 34, Is. 12. – P. 3819–3822.
- Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier / R.D Davis [et al] // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – Vol. 79, Is. 1. – P. 111–121.
- Ho, D.L. Characterization of Organically Modified Clays Using Scattering and Microscopy Techniques / D.L. Ho, R.M. Briber, C.J. Glinka // Chemistry of Materials. 2001. Vol. 13, Is. 5. P. 1923–1931.
- Small-Angle Neutron Scattering from Viscoelastic Polymer-Clay Solutions / G. Schmidt [et al] // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35, Is.12. – P. 4725–4732.
- Chavarria, F. Comparison of nanocomposites based on nylon
 and nylon 66 / F. Chavarria, D.R. Paul // Polymer. 2004.
 Vol. 45, Is. 25. P. 8501–8515.
- 62. Cui, L. Morphology and properties of nanocomposites formed from ethylene-vinyl acetate copolymers and organoclays / L. Cui, X. Ma, D.R. Paul // Polymer. 2007. Vol. 48, Is. 21. P. 6325–6339.
- 63. Oshinski, A.J. The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 1. Morphology / A.J. Oshinski, H.

- Keskkula, D.R. Paul // Polymer. 1996. Vol. 37, Is. 22. P. 4891–4907.
- 64. Corté, L. Analysis of polymer blend morphologies from transmission electron micrographs / L. Corté, L. Leibler // Polymer. 2005. Vol. 46, Is. 17. P. 6360–6368.
- Liu, X. Polyamide 66/clay nanocomposites via melt intercalation / X. Liu, Q. Wu // Macromolecular Materials and Engineering. – 2002. – Vol. 287, Is. 3. – P. 180–186.
- 66. Vaia, R.A. Liquid crystal polymer nanocomposites: direct intercalation of thermotropic liquid crystalline polymers into layered silicates / R.A. Vaia, E.P. Giannelis // Polymer. 2001. Vol. 42, Is. 3. P. 1281–1285.
- 67. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight / T.D. Fornes [et al] // Polymer. 2001. Vol. 42, Is. 25. P. 09929–09940.
- Cho, J.W. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding / J.W. Cho, D.R. Paul // Polymer. – 2001. – Vol. 42, Is. 3. – P. 1083–1094.
- 69. Poly(etherimide) / montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties / J.-C. Huang [et al] // Polymer. – 2001. – Vol. 42, Is. 3. – P. 873–877.
- Polyamide 12 layered silicate nanocomposites by melt compounding / T. McNally [et al] // Polymer. 2003. Vol. 44, Is. 9. P. 2751–2759.
- Fornes, T.D. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties / T.D. Fornes // Polymer. – 2003. – Vol. 44, Is. 9. – P. 2751–2759.
- Effect of melt-processing conditions on the quality of poly (ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposite
 C.H. Davis [et al] // Polymer Science. Part B: Polymer Physics. - 2002. - Vol. 40, Is. 23. - P. 2661-2666.
- Recycled poly(ethylene terephthalate) layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties / A. Pegoretti [et al] // Polymer. – 2004. – Vol. 45, Is. 8. – P. 2751–2759.
- Srivastava, S.K. Ethylene/vinyl acetate copolymer/clay nano-composites / S.K. Srivastava, M. Pramanik, H. Acharya // Polymer Science. Part B: Polymer Physics. 2006. Vol. 44, Is. 3. P. 471–480.
- Influence of organophilic clay and preparation methods on EVA/montmorillonite nanocomposites / Y. Tang [et al] // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 91, Is. 4. – P. 2416–2421.
- Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates / B. Finnigan [et al] // Polymer. – 2004. – Vol. 45, Is. 7. – P. 2249–2260.
- 77. Polyethylene-clay hybrid nanocomposites: in situ polymerization using bifunctional organic modifiers / S.-YA Shin [et al] // Polymer. 2003. Vol. 44, Is. 18. P. 5317-5321.
- Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites / T.G. Gopakumar [et al] // Polymer. – 2002. – Vol. 43, Is. 20. – P. 5483–5491.
- New polylactide/layered silicate nanocomposites.
 Preparation, characterization and properties / S.S. Ray [at al] // Macromolecules.
 2002.
 Vol. 35, Is. 8.
 P. 3104–3110.
- Pluta, M. Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization / M. Pluta // Polymer. – 2004. – Vol. 45, Is. 24. – P. 8239–8251.
- 81. Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay / Y. Di [et al] // Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2003. Vol. 41, Is. 7. P. 670–678.
- 82. Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion / G. Gorrasi [et al] // Polymer. 2003. Vol. 44, Is. 8. P. 2271–2279.
- Arroyo M. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds / M. Arroyo, M.A. Lo'pez-Manchado, B. Herrero // Polymer. – 2003. – Vol. 44, Is. 3. – P. 2447–2453.
- 84. Alexandre, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, P. Dubois // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2000. Vol. 28, Is. 1–2. P. 1–63.

- Fischer, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications / H. Fischer // Materials Science and Engineering: C. 2003. Vol. 23, Is. 6. P. 763–772
- 86. Giannelis, E.P. Polymer layered silicate nanocomposites / E.P. Giannelis // Advanced Materials. – 1996. – Vol. 8, Is. 1. – P. 29–35.
- Zanetti, M. Polymer layered silicate nanocomposites / M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino // Macromolecular Materials and Engineering. – 2000. – Vol. 279, Is. 1. – P. 1–9.
- 88. Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding / I.Y. Phang [et al] // Polymer International. 2005. Vol. 54, Is. 2. P. 456–464.
- Песецкий, С.С. Нанокомпозиты, получаемые диспергированием наночастиц глин в расплавах полимеров / Песецкий С.С., Богданович С.П. // Тезисы докл. Международной н-т конф. Поликомтриб-2015. Гомель. 2015. С. 5.
- 90. Dispersion and distribution of organically modified montmorillonite in nylon-66 matrix / Z.Z. Yu [at al] // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2003. Vol. 41, Is. 11. P. 1234–1243.
- 91. Kornmann, X. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure / X. Kornmann, H. Lindberg, L.A. Berglund // Polymer. 2001. Vol. 42, Is. 4. P. 1303–1310.
- Osman, M.A. Structure and Properties of Alkylammonium Monolayers Self-Assembled on Montmorillonite Platelets / M.A. Osman, M. Ploetze, P. Skrabal // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108, Is. 8. – P. 2580–2588.
- 93. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites / K.H. Wang [at al] // Polymer. 2001. Vol. 42, Is. 24. P. 9819–9826.
- 94. Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium-treated montmorillonite / J.W. Gilman [et al] // Chemistry of Materials. 2002. Vol. 14, Is. 9. P. 3776–3785.
- 95. Fornes, T.D. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites / T.D. Fornes, D. R. Paul // Polymer. 2003. № 44. P. 3945–3961.
- Pesetskii, S.S. Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate)-based composites: Polyester blends, short fiber-filled materials, and nanomaterials / S.S. Pesetskii, V.V. Shevchenko, V.V. Dubrovsky // Multifunctionality of Polymer Composites. Challendgesand New Solutions; ed. K. Friedrich, U. Breuer. Elsievier, Oxford. – 2015. – Ch. 9. – P. 302–337.
- 97. Chisholm, B.J. Nanocomposites derived from sulfonated poly(butylene terephthalate) / B.J. Chisholm // Macromolecules. 2002. Vol. 35, Is14. P. 5508–5516.
- 98. Sanchez-Solis, A. Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process / A. Sanchez-Solis, A. Garcia-Rejon, O. Manero // Macromolecular Symposia. 2003. Vol. 192, Is. 1. P. 281–292.
- Preparation and characterization of PBT nanocomposites compounded with different montmorillonites / D. Acierno [et al] // Polymer Engineering & Science. – 2004. – Vol. 44, Is. 6. – P. 1012–1018.
- 100. Chang, Y.-W. Poly(butylene terephthalate)-clay nanocomposites prepared by melt interaction: morphology and thermomechanical properties / Y.-W. Chang, S. Kim, Y. Kyung // Polymer International. 2005. Vol. 54, Is. 2. P. 348–353.
- 101. Preparation and characterization of poly(butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite / J. Xiao [et al] // European Polymer Journal. – 2005. – Vol. 41, Is. 5. – P. 1030–1035.
- 102. Ha, C.-S. Poly(butylene terephthlate) (PBT) based nanocomposites / Polymer Nanocomposites; ed. Y.-W. Mai, Zh.-Zh. Yu; Woodhead Publishing Limited, Cambridge England. 2006. P. 234–255.
- 103. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids / M. Kawasumi [at al] // Macromolecules. – 1997. – Vol. 30, Is. 20. – P. 6333–6338.

- 104. Структура нанокомпозитов полимер/Nа+-монтмориллонит, полученных смешением в расплаве / В. А. Герасин [и др.] // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 1—2. С. 90–105.
- 105. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer / N. Hasegawa [et al] // Journal of Applied Polymer Science. 1998. Vol. 67, Is. 1. P. 87–92.
- 106. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites / P.H. Nam [et al] // Polymer. 2001. Vol. 42, Is. 23. P. 9633–9640.
- 107. Kaempfer, D. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles / D. Kaempfer, R. Thomman, R. Mulhaupt // Polymer. 2002. Vol. 43, Is. 10. P. 2909–2916.
- 108. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites / K.H. Wang [at al] // Polymer. – 2001. – Vol. 42, Is. 24. – P. 9819–9826.
- 109. Dharaiya, D. Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay / D. Dharaiya, S. C. Jana // Polymer. 2005. Vol. 46, Is. 23. P. 10139–10147.
- 110. Thermal characterization of organically modified montmorillonite / W. Xie [et al] // Thermochimica Acta. 2001. Vol. 367–368. P. 339–350.
- 111. Synthesis of polycarbonate-layered silicate nanocomposites via cyclic oligomers / X. Huang [at al] // Macromolecules. 2000. Vol. 33, Is.6. P. 2000–2004.
- Le, J. Fire retardant polyether imide nanocomposites / J. Le,
 T. Takekkoski, E.P. Giannelis // MRS Proceedings. 1997. –
 Vol. 457. P. 513–518.
- 113. Poly(etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: Morphology, solvent resistance properties and thermal properties / J. C. Huang [et al] // Polymer. 2001. Vol. 42, Is. 3. P. 873–877.
- 114. Nematic liquid crystal/clay mineral composites / M. Ka-wasumi [et al] // Materials Science and Engineering: C. 1998. Vol. 6, Is. 2–3. P. 135–143.
- 115. Chang, J.H. An exfoliation of organoclay in thermotropic liquid crystalline polyester nanocomposites / J.H. Chang, B.S. Seo, D.H. Hwang // Polymer. – 2002. – Vol. 43, Is. 10. – P. 2969–2974.
- 116. Modeling the phase behavior of polymer/clay nanocomposites / A.C. Balazs [et al] // Account of Chemical Research. 1999. Vol. 32, Is. 8. P. 651–657.
- 117. Liu, L.M. Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt-intercalation process / L.M. Liu, Z.N. Qi, X.G. Zhu // Journal of Applied Polymer Science. 1999. Vol. 71, Is. 7. P. 1133–8.
- 118. Vaia, R.A. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions And Experiment / R.A. Vaia, E.P. Giannelis // Macromolecules. – 1997. – Vol. 30, Is. 25. – P. 8000–8009.
- 119. Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites / D.S. Chaudhary [et al] // Thermochimica Acta. 2005. Vol. 433, Is. 1–2. P. 187–95.
- 120. Li, X. Nanostructure of EVA/organoclay nanocomposites: effects of kinds of organoclay sandgrafting of maleic anhydride onto EVA / X. Li, C.S. Ha // Journal of Applied Polymer Science. 2003. Vol. 87, Is. 12. P. 1901–1909.
- 121. Jeon, C.H. Preparation and characterization of ethylene vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposite / C.H. Jeon, S.H. Ryu, Y.-W. Chang // Polymer International. 2003. Vol. 52, Is. 1. P. 153–157.
- 122. Hotta, S. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays/ S. Hotta, D.R. Paul // Polymer. 2004. Vol. 45, Is. 22. P. 7639–54.
- 123. Zanetti, M. Preparation and combustion behavior of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA / M. Zanetti, L. Costa // Polymer. 2004. Vol. 45, Is. 13. P. 4367–73.
- 124. Preparation and characterization of PE and PE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites / H. Zhai [et al] // European Polymer Journal. 2004. Vol. 40, Is. 11. P.

- 2539-45.
- 125. Lee, S.H. Properties of Polypropylene/Layered-Silicate Nanocomposites and Melt-Spun Fibers / S.H. Lee, J.R. Youn // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – Vol. 109, Is. 2. – P. 1221–1231.
- 126. Ху, Ю. Нанокомпозиты на основе ПЭ и слоистых силикатов: получение и свойства / Ю. Ху, Х. Лу, Л. Сун // Композиты на основе полиолефинов / Ю. Ху, Х.Лу, Л. Сун; под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю; пер. с англ. – СПб: Научные основы и технологии, 2014. – Гл. 9. – С. 280– 309.
- 127. Лу, С. Нанокомпозиты на основе полипропилена / С. Лу, К. Ван, Я.Ц. Чуа // Композиты на основе полиолефинов; под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю; пер. с англ. – СПб: Научные основы и технологии, 2014. – Гл. 10. – С. 310–350.
- 128. Polyolefin-clay hybrids based on modified polyolefins and organophilic clay / Hasegawa N [et al] // Macromolecular Materials and Engineering. – 2000. – Vol. 280–281, Is. 1. – P. 76–79.
- 129. Wang, D. In-situ reactive blending to prepare polystyreneclay and polypropylene-clay nanocomposites / D. Wang, C.A. Wilkie // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – Vol. 80, Is. 1. – P. 171–82.
- 130. Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids / N. Hasegawa [et al] // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Vol. 74, Is. 14. – P. 3359–3364.
- 131. Mechanical, thermal and flammability properties of polyeth-ylene/clay nanocomposites / C. Zhao [et al] // Polymer Degradation and Stability. 2005. Vol. 87, Is. 1. P. 183–189.
- 132. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion / D. Garcia-Lopez [at al] // European Polymer Journal. 2003. Vol. 39, Is. 5. P. 945–950.
- 133. PPgMA/APTS Compound Coupling Compatabilizer in PP/Clay Hybrid Nanocomposite / W.-C. Liaw [et al] // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – Vol. 109, Is. 3. – P. 1871–1880
- 134. Use of PP Grafted with Itaconic Acid as a New Compatibilizer for PP/Clay Nanocomposites / E. Moncada [et al] // Macromolecular Chemistry and Physics. 2006. Vol. 207, Is. 15. P. 1376–1386.
- 135. Chlorosulfonated polypropylene: preparation and its application as a coupling agent in polypropylene–clay nanocomposites / J. Kotec [et al] // Polymer. 2005. Vol. 46, Is. 13. P. 4876–4881.
- 136. Polypropylene/organoclay nanocomposites compatibilized with hydroxyl-functional polypropylenes / N. Ristolainen [et al] // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2005. Vol. 43, Is. 14. P. 1892–1903.
- 137. Exfoliated PP/Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the Organic Modification for Montmorillonite / Z.M. Wang [et al] // Macromolecules. 2003. Vol. 36, Is. 24. P. 8919–8922.
- 138. Wang, Z.M. Synthesis of Chain-End Functionalized PP and Applications in Exfoliated PP/Clay Nanocomposites / Z.M. Wang, H. Han, T.C. Chung // Macromolecular Symposia. – 2005. – Vol. 225, Is. 1. – P. 113–128.
- 139. Shear rheology and melt compounding of compatibilized-polypropylene nanocomposites: Effect of compatibilizer molecular weight / Y. Wang [et al] // Polymer Engineering & Science. 2006. –Vol. 46, Is. 3. P. 289–302.
- 140. Полимерные смеси: в 2 т. / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Бакнелла. – СПб.: Научные основы технологии. – Т. 1: Систематика. – 1981. – 616 с.; Т. 2: Функциональные свойства. – 1981 – 605 с.
- 141. Nesterov, A.E. Compatibilizing effect of a filler in binary polymer mixtures / A.E. Nesterov, Y.S. Lipatov // Polymer. 1999. Vol. 40. Is. 5. P.1347–1349.
- 142. Taghizadeh, E. Effects of organoclay on the mechanical properties and microstructure of PA6/ECO blend / E. Taghizadeh, G. Naderi, M. Razavi-Nouri // Polymer Testing. 2011. Vol. 30, Is. 3. P. 327–334.
- 143. Dayma, N. Microstructural correlations to micromechanical properties of polyamide-6/low density polyethylene-graftedmaleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites /

- N. Dayma, B.K. Satapathy // Materials and Design. 2012. Vol. 33, P. 510–522.
- 144. Enhanced wear performance of nylon 6/organoclay nanocomposite by blending with a thermotropic liquid crystalline polymer / B. Zhang [et al] // Polymer Engineering and Science. – 2010. – Vol. 50, Is. 5. – P. 900–910.
- 145. Malmir, S. Relationship between morphology and rheology of PA/PE/clay blend nanocomposites. I. PA matrix / S. Malmir [et al] // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 125, Is. S1. – P. E503–E514.
- 146. Khoshkava, V. Study on morphology and microstructure development of PA6/LDPE/organoclay nanocomposites / V. Khoshkava, M. Dini, H. Nazockdast // Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 125, Is. S1. P. E197–E203.
- 147. Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface / Parpaite T. [et al] // Polymer. 2014. Vol. 55, Is. 11. P. 2704–2715.
- 148. Liao, C.Z. Mechanical and thermal behaviour of polyamide&6/silicon carbide nanocomposites toughened with maleated styrene-ethylene-butylene-styrene elastomer / C.Z. Liao, S.C. Tjong // Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures. 2012. Vol. 35, Is. 1. P. 56–63.
- 149. Taguchi-based analysis of polyamide 6/acrylonitrile-butadiene rubber/nanoclaynano -composites: The role of processing variables / A.E. Jahromi [et al] // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 130, Is. 2. P. 820–828
- 150. Gallego, R. How do the shape of clay and type of modifier affect properties of polymer blends? / R. Gallego [at al] // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 127, Is. 4. P. 3009–3016.
- 151. Rhim, J-W. Bio-nanocomposites for food packaging applications / J.-W. Rhim, H.-M. Park, C.-S. Ha // Progress in Polymer Science. 2013. Vol. 38, Is. 10–11. P. 1629–1652.
- 152. Filippone, G. Altering the onset of co-continuity in nano-composite immiscible blends by acting on the melt-compounding procedure / G. Filippone, D. Acierno // Journal of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 122, Is. 6. P. 3712–3719.
- 153. Dynamic and transient shear start-up flow experiments for analyzing nanoclay localization in PP/PET blends: Correlation with microstructure / M. Entezam [et al] // Macromolecular Materials and Engineering. – 2013. – Vol. 298, Is. 1. – P. 113–126.
- 154. Using organoclay to promote morphology refinement and cocontinuity in high-density polyethylene/polyamide 6 blends – Effect of filler content and polymer matrix composition / G. Filippone [et al] // Polymer. – 2010. – Vol. 51, Is. 17. – P. 3956–3965.
- 155. Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends – A comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes / A. Nuzzo [et al] // Polymer. – 2014. – Vol. 55, Is. 19. – P. 4908–4919.
- 156. Effect of compatibilizer and clay on morphology and fracture resistance of immiscible high density polyethylene/ polyamide 6 blend / J. Chen [et al] // Composites Part B. – 2013. – Vol. 54. – P. 422–430.
- 157. Wang, L. Effect of compounding sequence on the morphology of organoclay-filled PA6/PP/MAPP blends / L. Wang, Z.-X. Guo, J. Yu // Journal of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 120, Is. 4. P. 2261–2270.
- 158. Zhang, M. Effects of processing sequence on clay dispersion, phase morphology, and thermal and rheological behaviors of PA6-HDPE-clay nanocomposites / M. Zhang, B. Lin, U. Sundararaj // Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 125, Is. S1. P. E714–E724.
- 159. Ozkoc, G. Microcompounding of organoclay–ABS/PA6 blend-based nanocomposites / G. Ozkoc, G. Bayram, J. Tiesnitsch // Polymer Composites. – 2008. – Vol. 29, Is. 4. – P. 345–356.

- 160. Mallick, S. Morphology and properties of nylon6 and high density polyethylene blends in absence and presence of nanoclay / S. Mallick, B.B. Khatua // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol. 121, Is. 1. – P. 359–368.
- 161. Nanoclays dispersion in a PA6/PP blend by twin screw compounding / J. A. Covas [et al] // Macromolecular Symposia. 2011. Vol. 301, Is. 1. P. 55–62.
- 162. Tuning the processability, morphology and biodegradability of clay incorporated PLA/LLDPE blends via selective localization ofnanoclay induced by melt mixing sequence / L. As'habi [et al] // eXPRESS Polymer Letters. – 2013. – Vol. 7, No. 1. – P. 21–39.
- 163. Mallick, S. Morphology and properties of nylon 6 and high density polyethylene blends in presence of nanoclay and PEg-MA / S. Mallick, P. Kar, B.B. Khatua // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 123, Is. 3. – P. 1801–1811.
- 164. Effect of montmorillonite on structure and properties of nanocomposite with PA6/PS/elastomermatrix / I. Kelnar [et al] // European Polymer Journal. – 2009. – Vol. 45. – P. 2760–2766.
- 165. Clay locked phase morphology in the PPS/PA66/clay blends during compounding in an internal mixer / H. Zou [at al] // Polymer. – 2006. – Vol. 47, Is. 1. – P. 6–11.
- 166. A change of phase morphology in poly(p-phenylene sulfide)/polyamide 66 blends induced by adding multi-walled carbon nanotubes / H. Zou [et al] // Polymer. 2006. Vol. 47, Is. 22. P. 7821–7826.
- 167. Cocontinuous morphology of immiscible high density polyethylene/polyamide&6 blend induced by multiwalled carbon nanotubes network / F. Xiang [et al] // European Polymer Journal. 2012. Vol. 48, Is. 2. P. 350–361.
- 168. Morphology evolution of immiscible polymer blends as directed by nanoparticle self-agglomeration / X. Cai [et al] // Polymer. 2012. Vol. 53, Is. 1. P. 259–266.
- 169. Effect of organoclay structure and mixing protocol on the toughening of amorphous polyamide/elastomer blends / Y. Yoo [et al] // Polymer. – 2010. – Vol. 51, Is. 21. – P. 4907–4915.
- 170. The role of organoclay in promoting co-continuous morphology in high-density poly(ethylene)/poly (amide) 6 blends / G. Filippone [et al] // Polymer. 2008. Vol. 49, Is. 5. P. 1312–1322.
- 171. Heat-resistant fully biobased nanocomposite blends based on poly(lactic acid) / A. Nuzzo [et al] // Macromolecular Materials and Engineering. 2014. Vol. 299, Is. 1. P. 31–40.
- 172. Siengchin, S. Mechanical and stress relaxation behavior of Santoprene® thermoplastic elastomer/boehmite alumina nanocomposites produced by water-mediated and direct melt compounding / Siengchin S., Karger-Kocsis J. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2010. Vol. 41, Is. 6. P. 768–773.
- 173. Strong, A.B. Plastics: Materials and Processing / A.B. Strong. 2 nd edition, Prentice Hall, Inc., 2000. 917 p.
- 174. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites / H.R. Dennis [et al] // Polymer. 2001. Vol. 42, Is. 23. P. 9513–22.
- 175. Li, J. Ultrasonic preparation of polymer/layered silicate nanocomposites during extrusion / J. Li, L. Zhao, S. Guo // Polymer Bull. 2005. Vol. 55, Is. 3. P. 217–223.
- 176. Domenech, T. Influence of Twin-Screw Processing Conditions on Structure and Properties of Polypropylene-Organoclay Nanocomposites / T. Domenech, E. Peuvrel-Disdier, B. Vergnes // 27th World Congress of the Polymer Processing Society (PPS-27). Marrakech: Morocco. 2011
- 177. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites / M. Modesti [et al] // Polymer. 2005. Vol. 46, Is. 23. P. 10237–10245.
- 178. Hasegawa, N. Silicate layer exfoliation in polyolefin/clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay / N. Hasegawa, A. Usuki // Journal of Applied Polymer Science. 2004. Vol. 93, Is. 1. P. 464–470.
- 179. Lertwilmolnun, W. Influence of compatibilizer and process-

- ing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix / W. Lertwilmolnun, D. Vergnes // Polymer. 2005. Vol. 46, Is. 10. P. 3462–3471.
- 180. Lertwilmolnun, W. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder / W. Lertwilmolnun, D. Vergnes // Polymer Engineering and Science. 2006. Vol. 46, Is. 3. P. 314–323
- 181. Wang, Y. Twin-screw extrusion compounding of polypropylene/organoclay nanocomposites modified by maleated polypropylenes / Y. Wang, F.-.B. Chen, K.-C. Wu // Journal of Applied Polymer Science. 2004. Vol. 93, Is. 1. P. 100–112.
- 182. Ultrasonic oscillations induced morphology and property development of polypropylene/montmorillonite nanocomposites / L. Zhao [et al] // Polymer. 2006. Vol. 47, Is. 7. P. 2460–2469.
- 183. An observation of accelerated exfoliation in iPP/organoclay nanocomposite as induced by repeated shear during melt solidification / K. Wang [et al] // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2005. Vol. 43, Is. 15. P. 2005–2012.
- 184. Nylon 6/Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite slurry / N. Hasegawa [et al] // Polymer. – 2003. – Vol. 44, Is. 10. – P. 2933–2937.
- 185. Kato, M. Development of a new production method for a polypropylene-clay nanocomposite / M. Kato, M. Matsushita, K. Fukumori // Polymer Engineering & Science. – 2004. – Vol. 44, Is. 7. – P. 1205–1211.
- 186. Zhu, L. Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites / L. Zhu, M. Xanthos // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 93, Is. 4. – P. 1891–1899.
- 187. Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposites for automotive parts application / S.N. Hong [et al] // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 98, Is. 1. – P. 427–433.
- 188. Liu, X.H. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation / X.H. Liu, Q.J. Wu // Polymer. 2001. Vol. 42, Is. 25. P. 10013–10019.
- 189. Poly(propylene)/Clay Nanocomposites Prepared by Reactive Compounding with an Epoxy Based Masterbatch / L. Chen [et al] // Macromolecular Materials and Engineering. 2005. Vol. 290, Is. 10. P. 1029–1036.
- 190. Fracture Behavior of Polypropylene/Clay Nanocomposites / Chen L. [et al] // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2006. – Vol. 6, No. 12. – P. 3969–3972.
- 191. Богданович, С.П. Низкотемпературная экструзия в технологии нанокомпозитов полимер/глина / С.П. Богданович, В.Н. Адериха, В.Н. Коваль, С.С. Песецкий // В кн. Поликомтриб 2015. Тезисы докл. междун. н-т конф. «Полимерные композиты и трибология». Гомель. 2015. С. 123.
- 192. Bharadwaj, R.K. Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites / R.K. Bharadwaj [et al] // Polymer. 2002. Vol. 43. P. 3699–3705.
- 193. Kojima, Y. Mechanical properties of nylon-6/clay hybrid / Y. Kojima [et al] // Journal Materials Research. – 1993. – Vol. 6. – P. 1185–1190.
- 194. Poly(ethyleneco-vinyl acetate)/clay nanocomposites: effect of clay nature and organic modifiers on morphology, mechanical and thermal properties / S. Peeterbroeck [et al] // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – Vol. 90, Is. 2. P. 288–294.
- 195. Goettler, L.A. Overview of property development in layered silicate polymer nanocomposites / L.A. Goettler // Ann Tech Conf Soc Plast Eng. 2005. P. 1980–1982.
- 196. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification / P. Reichert [et al] // Macromolecular Materials and Engineering. 2000. Vol. 275, Is. 1. P. 8–17.
- 197. Zerda, A.S. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior / A.S. Zerda, A.J. Lesser // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2001.

- Vol. 39, Is. 11. P. 1137-1146.
- 198. Wu, Sh.-H. Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced polyamide-6 and polyamide-6clay nanocomposites / Sh.-H. Wu, Wang F.-Y, Ma Ch.-Ch. M., Chang W.Ch., Kuo Ch.-T., Chen W.-J. // Materials Letters. 2001. Vol. 49. P. 327–333.
- 199. Ke, Z. Improve gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization / Z. Ke, B. Yongping // Materials Letters. – 2005. – Vol. 59, Is. 27. – P. 3348–3351.
- 200. Porter, D. Nanocomposite fire retardants—a review / D. Porter, E. Metcalfe, M.J.K. Thomas // Fire and Materials. 2000. Vol. 24, Is. 1. P. 45–52.
- 201. Beyer, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers / G. Beyer // Plastics, Additives and Compounding. 2002. Vol. 4, Is. 10. P. 22–28.
- 202. Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposite matrices / C.M.L. Preston [et al] // Polymer Degradation and Stability. 2004. Vol. 84, Is. 3. P. 533–544
- 203. Zanetti, M. Thermal degradation behavior of PE/clay nano-composites / M. Zanetti, P. Bracco, L. Costa // Polymer Degradation and Stability. 2004. Vol. 85, Is. 1. P. 657–665.
- 204. Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites / M. Zanetti [et al] //

- Chemistry of Materials. 2002. Vol. 14, Is. 1. P. 189-
- 205. Self-extinguishing polymer/organoclay nanocomposites / M. Si [et al] // Polymer Degradation and Stability. 2007. Vol. 92, Is. 1. P. 86–93.
- 206. Fire retardancy of vinyl ester nanocomposites: Synergy with phosphorus-based fire retardants / G. Chigwada [et al] // Polymer Degradation and Stability. – 2005. – Vol. 89, Is. 1. – P. 85–100.
- 207. Zheng, X. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate / X. Zheng, C.A. Wilkie // Polymer Degradation and Stability Volume. 2003. Vol. 81, Is. 3. P. 539–550.
- 208. Ray, S.S. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world / S.S. Ray, M. Bousmina // Progress in Materials Science. – 2005. – Vol. 50, Is. 8. – P. 962–1079.
- 209. Structure and permeability relationships in polymer nanocomposites containing carbon black and organoclay / P. Nawani [et al] // Polymer. – 2015. – Vol. 64, Is. 7. – P. 19–30.
- 210. Recent advancements in rubber nanocomposites / M. Galimberti [et al] // Rubber Chemistry and Technology. 2014. Vol. 87, No. 3. P. 417–442.

Pesetskii S. S., Bogdanovich S. P., and Myshkin N. K.

Nanocomposites prepared by dispersing layered silicates in polymer melt (review).

The results of research on technology, structure features and properties of polymer/clay nanocomposites obtained by compounding in thermoplastic melts are summarized in the review. Special attention is paid to the analysis of the effect of nanoclays modifying – by treatment of surfactants – on the properties of nanocomposites and production specificity of nanocomposites based on polar and nonpolar thermoplastics and polymer blends. Influence of technological factors and special techniques of compounding on the degree of dispersion of clays, structural morphology and properties of nanocomposites is analyzed. Ways of creation of nanocomposites with controlled morphology and high degree of exfoliation aggregates of layered clay silicates, as well as special properties of nanomaterials, trends in technology and their application prospects are characterized.

Keywords: nanocomposite, layered clay silicate, nanoclay, thermoplastic, surfactant.

Поступила в редакцию 02.07.2015.

© С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Н. К. Мышкин, 2015.