

СОВМЕСТНАЯ ОБРАБОТКА БЕНТОНИТОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ И КАТИОННЫМИ ПАВ ДЛЯ ОБЛЕГЧЕНИЯ ЭКСФОЛИАЦИИ ОРГАНОГЛИН**В.А. Герасин, В.В. Куренков**

Виктор Анатольевич Герасин, Виктор Владиславович Куренков *

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: gerasin@ips.ac.ru, viktorkur@yandex.ru *

Предложен новый подход к получению органофицированных бентонитов, заключающийся в последовательной обработке бентонита неорганическим полиэлектролитом (натриевым жидким стеклом) и четвертичными аммониевыми солями, и позволяющий получать разориентированные органоглины. Для обработки водной суспензии природного бентонита использована эжекторная установка. Получены образцы активированных бентонитов, обработанные в эжекторной установке натриевым жидким стеклом в количествах до 21 г на 100 г бентонита. Методом рентгеноструктурного анализа охарактеризована структура полученных образцов бентонитов и структура органоглин на их основе. Показано, что обработка активированного бентонита жидким стеклом не влияет на структуру тактоидов немодифицированной глины, но способствует разориентации частиц глины после органофицикации. Методом экструзионного смешения получены полимерные композиты на основе сэвилена с содержанием бентонитов 5% мас. При использовании немодифицированных бентонитов формируются традиционные микрокомпозиты. При использовании органофицированных бентонитов, не обработанных жидким стеклом, формируется интеркалированный нанокомпозит. Обработка бентонита жидким стеклом с последующей органофицикацией позволяет обеспечить получение эксфолированного нанокомпозита. Охарактеризованы механические свойства полученных полимерных композитов. При введении глины или органоглин в полимерный материал обеспечивается увеличение модуля Юнга материала до 50%, предела прочности – до 20%, при этом снижается предельное удлинение при разрыве – в основном не более 10%. Для получения более значительного упрочняющего эффекта в композитах на основе сэвилена необходима оптимизация состава органофицированного бентонита (подбор ПАВ и его содержания в органоглине) с учетом свойств полимерной матрицы.

Ключевые слова: органоглина, бентонит, нанокомпозит, эксфолиация**JOINT TREATMENT OF BENTONITES WITH INORGANIC POLYELECTROLYTES AND CATIONIC SURFACTANTS IN ORDER TO PROMOTE ORGANOCLAY EXFOLIATION****V.A. Gerasin, V.V. Kurenkov**

Viktor A. Gerasin, Viktor V. Kurenkov *

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, Leninsky ave., 29, Moscow, 119991, Russia

E-mail: gerasin@ips.ac.ru, viktorkur@yandex.ru *

A new approach to production of organomodified bentonites is offered. Bentonites are consecutively treated with inorganic polyelectrolyte (sodium silicate solution) and quaternary ammonium salts, as a result exfoliated organoclays are obtained. An ejector set up has been used for treatment of natural bentonites. Samples of activated bentonites treated in the ejector set up with sodium silicate solution (up to 21 g of sodium silicate per 100 g of bentonite) were prepared. Structure of the obtained bentonite and organoclay samples was established by X-ray diffraction analy-

sis. It has been shown that treatment of the activated bentonite with sodium silicate does not influence the structure of the non-modified bentonite particles, but facilitates exfoliation of clay after organomodification. Polymer composites based on EVA containing 5% wt. of bentonites were prepared by extrusion mixing. In case of non-modified bentonites microcomposites are formed. In case of organomodified bentonites, not treated with sodium silicate, intercalated nanocomposites are formed. Treatment of bentonite with sodium silicate solution and subsequent organomodification ensures the production of exfoliated nanocomposite. Mechanical properties of obtained polymer composites were determined. Incorporation of 5% wt. clays or organoclays into the polymer material leads to increase in Young modulus (up to 50%), tensile strength (up to 20%); elongation at break decreases by 10% or less. In order to ensure the more significant reinforcing effect in EVA composites optimization of the organomodified bentonite composition (selection of surfactant and its content in the organoclay) has to be carried out with account for the polymer properties.

Key words: organoclay, bentonite, nanocomposite, exfoliation

Для цитирования:

Герасин В.А., Куренков В.В. Совместная обработка бентонитов неорганическими полиэлектролитами и катионными ПАВ для облегчения эксфолиации органоглин. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 71–77

For citation:

Gerasin V.A., Kurenkov V.V. Joint treatment of bentonites with inorganic polyelectrolytes and cationic surfactants in order to promote organoclay exfoliation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 5. P. 71–77

Применение органоглин в качестве наноразмерных пластинчатых наполнителей для полимерных материалов является эффективным методом создания новых материалов с улучшенными свойствами [1-3]. Введение органоглин (при условии хорошей адгезии органоглины к полимеру и равномерного распределения органоглины в композите) позволяет обеспечить значительное повышение модуля упругости и предела прочности композита [4, 5], снижение паро- и газопроницаемости [6], повышение термостойкости [7]. В ряде случаев для получения максимального упрочняющего эффекта целесообразно стремиться к созданию эксфолированных полимер-алюмосиликатных нанокомпозитов [8, 9].

Характеристики получаемого нанокомпозитного материала в значительной степени определяются совершенством технологического процесса синтеза органоглины из исходного бентонитового сырья. Для обеспечения наилучших свойств нанокомпозитов необходимо обеспечить максимально высокую степень дисперсности нанонаполнителя и однородность адсорбированного слоя ПАВ, минимизировать содержание примесей [10]. Высококачественные промышленно получаемые органоглины отличаются высокой стоимостью ввиду сложности и энергоёмкости процессов очистки и органомодификации [11], поэтому актуальна разработка новых подходов для очистки и модификации исходных бентонитовых глин.

Сотрудниками МГУ им. М.В. Ломоносова и ИНХС РАН им. А.В. Топчиева была разработана

эжекторная установка для диспергирования и очистки тонкодисперсных глинистых минералов [12], позволяющая выделять тонкодисперсную фракцию глинистого минерала монтмориллонита (основного компонента бентонитовых глин) из природного бентонита одновременно с обработкой поверхности минерала теми или иными реагентами. Получаемую высокодисперсную суспензию очищенного бентонита можно использовать без дополнительной обработки, например как добавку к водно-дисперсионным материалам [13].

Для повышения эффективности очистки предложено применять обработку водорастворимым олигомерным силикатом натрия (жидким стеклом). Жидкими стеклами называют стеклообразные растворимые силикаты калия и натрия переменного состава (реже – силикаты лития, аммония и другие) [14]. Из всех жидких стекол натриевое производится в наибольших количествах, что связано с доступностью сырья и достаточно высокими техническими характеристиками. Основная характеристика жидкого стекла – силикатный модуль (мольное отношение содержания оксидов SiO_2 и M_2O , где М – катион щелочного металла). Для натриевых жидких стекол силикатный модуль лежит обычно в интервале 2,0-3,5. Силикатные ионы в растворе склонны к полимеризации, и жидкое стекло может быть охарактеризовано степенью полимеризации кремнезема. В низкомолекулярных системах анионы находятся в мономерной форме, при увеличении силикатного модуля степень полимеризации растёт и достигает 6...8 при модуле 3,3.

Обработка натриевым жидким стеклом природного бентонита способствует выпадению в осадок мелкодисперсных примесей (кварца и т. д.) и также позволяет обеспечить одновременный перевод кальциевой формы бентонита в натриевую форму, что необходимо во многих практических применениях этого минерала ввиду существенного влияния состава обменных катионов на свойства монтмориллонита [11, 15]. Однако, кроме этого, в результате взаимодействия бентонита с полисиликатными растворами возможно изменение структуры и поверхностных свойств алюмосиликатных пластин, составляющих «каркас» частиц бентонита. Поэтому целью данной работы было сравнительное изучение структуры натриевых бентонитов, обработанных растворами жидкого стекла, а также органоглин и полимер-алюмосиликатных нанокомпозитов, полученных на основе данных бентонитов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали природную бентонитовую глину Дашуковского месторождения (Украина), переведенную при добыче в натриевую форму (активированную), что позволило провести сравнение бентонитов, обработанных различными количествами силиката натрия, при постоянстве состава неорганических обменных катионов в бентонитах. Для обработки бентонита применяли натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 3,3. Для органоимодификации бентонита использовалась четвертичная аммониевая соль Aquad 2HT-75 производства компании Azko Nobel (Германия), близкая по составу к диоктадецилдиметиламмоний бромиду.

Для получения полимерных композитов в качестве полимерной матрицы выбран сополимер этилена с винилацетатом (сэвилен) марки 12206-007 (ТУ 6-05-1636-97), плотность 0,940 г/см³, показатель текучести расплава при 190 °С – 0,5...1,0 г/10 мин, массовая доля винилацетата 15...20%.

Растворы и суспензии готовили с использованием дистиллированной воды.

Обработку суспензии исходной бентонитовой глины жидким стеклом производили на эжекторной установке [12]. Масса обрабатываемой 6%-ной суспензии в каждом опыте составляла 15 кг. При получении образцов активированного бентонита добавляли жидкое стекло в количестве, % от массы бентонита: АБ0 – 0, АБ1 – 4,5, АБ2 – 11, АБ3 – 21. Обработку проводили в течение 15 мин, после чего суспензию отфильтровывали и сушили до постоянной массы сублимационной (лиофильной) сушкой.

Поверхностную модификацию бентонита четвертичной аммониевой солью проводили по следующей методике. Приготавливали суспензию глины в дистиллированной воде (концентрация 6% мас.) и оставляли набухать на 2 сут. Далее при температуре 45 °С и при постоянном перемешивании добавляли рассчитанное количество ПАВ (20% от массы глины, что соответствовало 0,6 ЕКО глины), перемешивание вели в течение 4 ч. Суспензию модифицированной глины отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили органоглину до постоянной массы сублимационной (лиофильной) сушкой.

Приготовление полимер-силикатных композиционных материалов проводили смешением в расплаве в лабораторном двухшнековом микроэкструдере MiniLab Haake Rheomex СТW5 (Германия) при температуре 160 °С и скорости вращения шнеков 150 об/мин в течение 10 мин.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили в режиме съемки «на отражение» при комнатной температуре на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-3 (СССР) с модернизированной коллимацией. В установке используется излучение медного анода CuK_α, монохроматизированное графитовым монокристаллом. Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения, разработанного в МГУ им. М. В. Ломоносова.

Для рентгеноструктурного анализа свободных глин и органоглин готовили ориентированные препараты путем нанесения водной суспензии исследуемой глины на покровное стекло с последующим осаждением и сушкой при комнатной температуре в течение 24 ч.

Образцы нанокомпозитов для рентгеноструктурного анализа изготавливали вырезанием из прессованных при 160 °С композитных пленок толщиной около 0,2 мм.

Физико-механические свойства полимеров и нанокомпозитов испытывали на разрывной машине Instron 1121 (Великобритания). Испытывали двухсторонние лопатки с длиной рабочей части 1 см и шириной 3 мм. Образцы деформировали до разрыва с постоянной скоростью 10 мм/мин. Определение поперечного сечения лопатки осуществляли с помощью микрометра, толщина составляла 0,17...0,23 мм. Механические характеристики определяли усреднением измерений как минимум для пяти образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высушенные образцы обработанного жидким стеклом бентонита исследовали методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

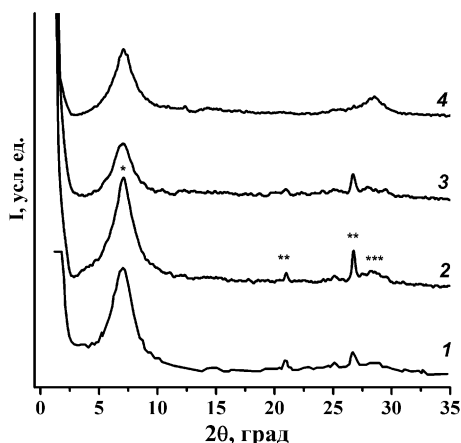


Рис. 1. Дифрактограммы препаратов активированных бентонитов: 1 – АБ0; 2 – АБ1; 3 – АБ2; 4 – АБ3; отнесение рефлексов: * – монтмориллонит; ** – кварц; *** – кальцит
 Fig. 1. Diffractograms of activated bentonite samples: 1 – АБ0; 2 – АБ1; 3 – АБ2; 4 – АБ3; attribution of reflections: * – montmorillonite; ** – quartz; *** – calcite

Положение базального рефлекса монтмориллонита (7°) на дифрактограмме образца исходного активированного бентонита соответствует межплоскостному расстоянию $12,5 \text{ \AA}$, что (в сочетании со сравнительно малой шириной рефлекса) характерно для чисто натриевой формы монтмориллонита. После дополнительной обработки образцов натриевым жидким стеклом положение максимума базального рефлекса не изменяется, однако наблюдается его небольшое уширение, что может быть связано с незначительной разориентацией в кристаллитах глины в результате адсорбции силикатных анионов на поверхностях алюмосиликатных пластин. Кроме того, относительное увеличение интенсивности рефлекса, соответствующего кальциту (29°), может быть обусловлено снижением относительной интенсивности базального рефлекса монтмориллонита, что также свидетельствует о разориентации пластин в тактоидах глины. Кальцит предположительно образуется на стадии активации бентонита при разработке месторождения в результате взаимодействия активирующего реагента (карбоната натрия) с кальциевым бентонитом, поэтому увеличение содержания кальцита в образцах глин при лабораторной обработке маловероятно.

При большом количестве введенного в суспензию силикатного полиэлектролита (образец АБ3) на дифрактограмме отсутствуют рефлексы, соответствующие мелкодисперсной примеси кварца (21° и 26°). Выпадение кварца в осадок при обработке жидким стеклом может быть связано с взаимодействием частиц кварца с крупными силикат-

ными анионами. В силикатных растворах устанавливается равновесие полимеризации-деполимеризации анионов, и повышение концентрации жидкого стекла приводит к увеличению размеров силикатных анионов. Присутствие в системе остаточных количеств катионов Ca^{2+} может способствовать выпадению осадок примесей, так как катион Ca^{2+} образует только одну связь с одним силикатным анионом (или полианионом), в результате увеличиваются размеры анионов. Ион кальция может также взаимодействовать с гидроксильными ионами – как присутствующими в растворе, так и адсорбированными на поверхности частиц кварца.

Для получения органоглин (наполнителей для полимерных материалов) была проведена поверхностная модификация образцов бентонитов, количество модификатора для всех образцов было одинаковым и соответствовало 0,6 ЕКО. Образцы органоимодифицированных бентонитов АБ0...АБ3 обозначены соответственно АБ0М...АБ3М. Был проведен рентгеноструктурный анализ полученных образцов органоимодифицированных бентонитов (рис. 2).

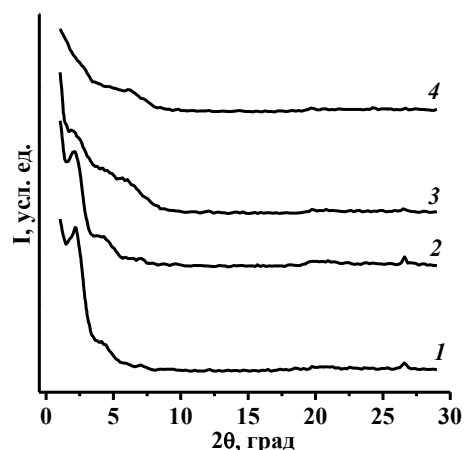


Рис. 2. Дифрактограммы препаратов органоимодифицированных бентонитов: 1 – АБ0М; 2 – АБ1М; 3 – АБ2М; 4 – АБ3М
 Fig. 2. Diffractograms of samples of organomodified bentonites: 1 – АБ0М; 2 – АБ1М; 3 – АБ2М; 4 – АБ3М

В результате адсорбции ПАВ на исходном бентоните и на бентоните, обработанном небольшим количеством жидкого стекла (образцы АБ0М, АБ1М), межплоскостное расстояние увеличивается от $12,6$ до 40 \AA , причем наблюдаются три порядка отражения, что свидетельствует о формировании в межплоскостных пространствах бислоев парафинового типа [16] и о высокой степени упорядоченности слоев в тактоидах формирующейся органоглины.

В результате модифицирования бентонитов, предварительно обработанных большими количествами жидкого стекла (образцы АБ2М, АБ3М),

рефлексы значительно уширяются. Фактически на дифрактограммах наблюдаются два плеча вместо четких рефлексов: по-видимому, в тактоидах значительно нарушается взаимная ориентация пластинок. Это может быть обусловлено адсорбцией полисиликатных анионов на поверхности алюмосиликатных пластинок (например, в окрестности дефектов кристаллической решетки), что может препятствовать равномерному распределению катионов ЧАС на поверхности пластинок монтмориллонита при адсорбции.

Были получены композиты на основе сэвилена с использованием полученных бентонитов и органобентонитов в качестве наполнителей, степень наполнения 5% мас. Исследованию подобных композитов посвящен ряд работ [17, 18]. Получение композитов с большими степенями наполнения нецелесообразно, так как при введении 10% мас. наполнителей ухудшалась адгезия композита к металлической подложке, что недопустимо при многих практических применениях композитов сэвилена (например, в качестве кабельной изоляции). При введении 5% мас. наполнителей адгезия покрытий не изменялась.

Полученные композиты исследовали методом рентгеноструктурного анализа (рис. 3, 4).

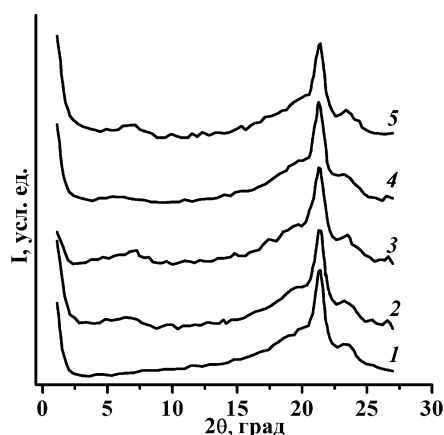


Рис. 3. Дифрактограммы сэвилена (1) и композитов на его основе, наполненных немодифицированными глинами АВ0 (2), АВ1 (3), АВ2 (4), АВ3 (5)

Fig. 3. Diffractograms of EVA (1) and EVA-based composites filled with non-modified clays AB0 (2), AB1 (3), AB2 (4), AB3 (5)

Все дифрактограммы композитов с немодифицированными бентонитами имеют похожий вид. Интенсивность рефлекса сэвилена значительно больше, чем интенсивность рефлекса глины: вероятно, ввиду невысокого содержания винилацетатных звеньев в выбранной полимерной матрице глина малосовместима с полимером и образует крупные агломераты, а следовательно, не укладывается в плоскости образца [19]. Положения наблюдаемых базальных рефлексов соответствуют

межплоскостным расстояниям 13,5...14,5 Å, что свидетельствует о незначительной интеркаляции цепей сэвилена в межплоскостное пространство глины. Форма рефлекса, соответствующего сэвилену (характерные для фазы полиэтилена пики при 21° и 24°, наложенные на аморфное гало), не изменяется при введении немодифицированных бентонитов.

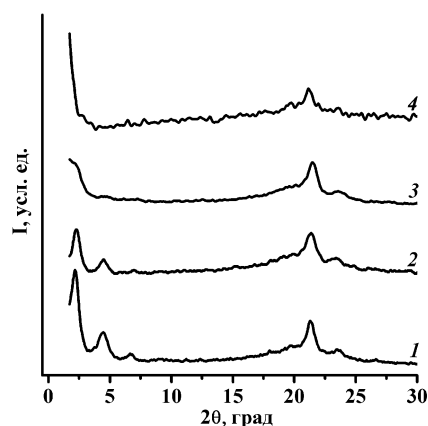


Рис. 4. Дифрактограммы композитов на основе сэвилена, наполненных 5% органомодифицированных бентонитов: 1 – АВ0М; 2 – АВ1М; 3 – АВ2М; 4 – АВ3М

Fig. 4. Diffractograms of EVA-based composites filled with 5% wt. of organomodified bentonites: 1 – AB0M; 2 – AB1M; 3 – AB2M; 4 – AB3M

На дифрактограммах композитов, наполненных органобентонитами АВ0М и АВ1М (рис. 4), наблюдаются рефлексы (три порядка отражения), соответствующие органомодифицированному монтмориллониту [19, 20]. При этом положение основного рефлекса (2,2°) одинаково для свободных органоглин и органоглин в композитах, т. е. интеркаляция полимерных цепей в межплоскостное пространство незначительна. Можно предположить, что некоторое количество полимерных звеньев может проникать в межплоскостное пространство органоглины без изменения межплоскостного расстояния – это возможно при условии значительного свободного объема в межплоскостном пространстве органоглины. В полученных свободных органобентонитах АВ0М и АВ1М количество модификатора меньше, чем в большинстве коммерческих органоглин, а межплоскостное расстояние больше (0,6 ЕКО и 40 Å против, например, 1,25 ЕКО и 32 Å для Cloisite 15A производства Southern Clay, США) – следовательно, доля свободного объема в полученных органоглинах, вероятно, весьма высокая.

На дифрактограмме композита с органомодифицированным бентонитом АВ2М базальный рефлекс сильно «размыт», на дифрактограмме же композита с АВ3М базальных рефлексов не наблюдается (рис. 4) – по-видимому, органоглина разориентируется, и формируются эксфолиированные

нанокompозиты. На дифрактограммах свободных бентонитов АБ2М и, особенно АБ3М, базальные рефлексы уширены (рис. 2): по-видимому, обработка исходного бентонита растворимым полисиликатом натрия способствует разрушению ориентационного порядка в тактоидах и ослаблению взаимодействия между пластинами, что приводит к облегчению эксфолиации органоглины при экструзионном смешении с расплавом полимера. Данный эффект может представлять значительный интерес для получения полимер-алюмосиликатных нанокompозитов с заданными свойствами, определяемыми структурой слоистого нанонаполнителя в композите [8].

Кривые деформации всех полученных композитов и чистого полимера имеют схожий характер, типичный для деформации эластомеров – монотонное увеличение напряжения до значительного удлинения без выраженного верхнего предела текучести. Были определены механические свойства композитов, наполненных модифицированными и немодифицированными бентонитами (таблица): модуль Юнга E , предел прочности σ_p , предельное удлинение при разрыве ε_t .

Таблица

Механические характеристики композитов (содержание наполнителя 5 % масс.)
Table. Mechanical characteristics of composites (filler content is 5 % wt.)

Наполнитель	E , МПа	σ_p , МПа	ε_t , %
Нет	25±4	17,6±3,0	809±91
АБ0	30±6	18,0±2,0	784±70
АБ0М	30±4	17,6±1,0	774±48
АБ1	33±5	19,6±2,2	784±52
АБ1М	31±9	21,4±2,4	757±81
АБ2	34±6	17,6±0,9	763±43
АБ2М	39±3	19,3±1,2	716±34
АБ3	38±4	15,7±4,7	631±165
АБ3М	33±5	19,6±2,2	784±71

Из данных таблицы следует, что механические характеристики данного полимерного материала

(сэвилен 12206-007) в целом незначительно изменяются при введении бентонитов: увеличивается модуль Юнга на 20-50%, предел прочности на 10-20%, при этом для ряда образцов изменения близки к погрешности эксперимента. Механические характеристики композитов, содержащих органо-модифицированные и немодифицированные бентониты, различаются незначительно – по-видимому, для получения большего упрочняющего эффекта необходима оптимизация содержания ПАВ в органоглинах с учетом свойств сэвиленовой матрицы. При этом интересно отметить более значительное увеличение модуля Юнга композитов при введении в полимер бентонитов и органо-бентонитов, обработанных жидким стеклом. Значительный разброс механических характеристик некоторых образцов может быть обусловлен несовершенством процессов сушки и измельчения глины в лабораторных условиях; этим же, вероятно, объясняется понижение прочности и эластичности композита, содержащего немодифицированную глину АБ3.

ВЫВОДЫ

Обработка суспензии бентонитовой глины жидким стеклом на стадии очистки способствует как выпадению в осадок примесей, так и разориентации пластин глины в тактоидах. Изменение свойств алюмосиликатных пластин при обработке бентонитов жидким стеклом особенно значительно проявляется при органо-модификации полученных монтмориллонитов – формируются тактоиды со значительным нарушением ориентационного порядка, а при введении таких глин в полимер обеспечивается формирование эксфолиированного нанокompозита. При оптимальном выборе типа и количества модификатора глины с учетом структуры полимера это может быть перспективным для получения полимер-алюмосиликатных нанокompозитов с улучшенным комплексом свойств.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Theng B.K.G.** Formation and properties of clay-polymer complexes. In: Developments in clay science. V. 4. Amsterdam, Netherlands: Elsevier. 2012. 526 p.
2. **Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V.** New approaches to the development of hybrid nanocomposites: from structural materials to high-tech applications. *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 4. P. 303-332. DOI: 10.1070/RC2013v082n04ABEH004322.
3. **Ray S.S., Okamoto M.** Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. N 11. P. 1539-1641. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.

REFERENCES

1. **Theng B.K.G.** Formation and properties of clay-polymer complexes. In: Developments in clay science. V. 4. Amsterdam, Netherlands: Elsevier. 2012. 526 p.
2. **Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V.** New approaches to the development of hybrid nanocomposites: from structural materials to high-tech applications. *Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. N 4. P. 303-332. DOI: 10.1070/RC2013v082n04ABEH004322.
3. **Ray S.S., Okamoto M.** Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003. V. 28. N 11. P. 1539-1641. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.

4. **Dong Y., Bhattacharyya D.** Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Composites Part A*. 2008. V. 39. N 7. P. 1177-1191. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.03.006.
5. **Shah K.J., Shukla A.D., Shah D.O., Imae T.** Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties. *Polymer*. 2016. V. 97. P. 525-532. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.05.066.
6. **Choudalakis G., Gotsis A.D.** Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. N 4. P. 967-984. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027.
7. **Mishra S.B., Luyt A.S.** Effect of organic peroxides on the morphology and properties of EVA/cloisite 15A nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 112. P. 218-225. DOI: 10.1002/app.29400.
8. **Šupová M., Gražyna S.M., Karla B.** Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review. *Sci. Adv. Mater.* 2011. № 3.1. P. 1-25. DOI: 10.1166/sam.2011.1136.
9. **Mohanty S., Nayak S.K.** Effect of clay exfoliation and organic modification on morphological, dynamic mechanical, and thermal behavior of melt-compounded polyamide-6 nanocomposites. *Polym. Compos.* 2007. V. 28. N 2. P. 153-162. DOI: 10.1002/pc.20284.
10. **Veiskarami M., Sarvi M.N., Mokhtari A.R.** Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt. *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 120. P. 111-120. DOI: 10.1016/j.clay.2015.10.026.
11. **Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.** Handbook of clay science. In: Developments in clay science. V. 1. Amsterdam, Netherlands: Elsevier. 2006. 1246 p.
12. **Стесяков А.А., Герасин В.А., Яковлева А.В., Антипов А.Е.** Патент РФ № 2619622. 2017.
13. **Gerasin V.A., Kurenkov V.V., Pashkov O.V., Ilyin S.O.** Structure and rheology of aqueous poly (vinyl acetate) dispersions modified with montmorillonite. *Colloid J.* 2017. V. 79. N 5. P. 588-595. DOI: 10.1134/S1061933X17050064.
14. **Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.** Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве. *Нанотехнол. в строит-ве*. 2014. Т. 6. № 6. С. 27-45. DOI: 10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45.
15. **Abu-Jdayil B.** Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *Int. J. Miner. Process.* 2011. V. 98. N 3-4. P. 208-213. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.01.001.
16. **Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Антипов Е.М.** Структура нанокompозитов полимер/Na+-монтмориллонит, полученных смешением в расплаве. *Рос. нанотехнол.* Т. 2. № 1-2. 2007. С. 90-105.
17. **Ermakova M.A., Zablotskii A.V., Ivanov V.V., Volkov I.A., Zyu'kov I.Y., Lizunova A.A., Demidenok K.V., Bakhov F.N., Meshalkin O.A., Tret'yakova V.D.** The development of quantitative methods for the determination of intercalation and exfoliation of montmorillonite in a polymer-matrix material. *Nanotechnol. Russia.* 2013. V. 8. N 5-6. P. 357-363. DOI: 10.1134/S1995078013030075.
18. **Marini J., Branciforti M. C., Lotti C.** Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.* 2010. V. 21. N 6. P. 408-417. DOI: 10.1002/pat.1444.
19. **Куренков В.В., Герасин В.А., Королев Ю.М., Пирязев А.А., Менделеев Д.И., Дьячук С.В.** Полиэтилен-алюмосиликатные нанокompозиты для защитных покрытий магистральных трубопроводов. *Пласт. массы*. 2015. № 7-8. С. 53-60.
20. **Gerasin V.A., Bakhov F.N., Merekalova N.D., Korolev Y.M., Zubova T.L., Antipov E.M.** Influence of the structure of a modifier layer on the compatibility of polymers with a modified montmorillonite. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2005. V. 78. N 5. P. 871-877. DOI: 10.1007/s10891-006-0006-4.
4. **Dong Y., Bhattacharyya D.** Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Composites Part A*. 2008. V. 39. N 7. P. 1177-1191. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.03.006.
5. **Shah K.J., Shukla A.D., Shah D.O., Imae T.** Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties. *Polymer*. 2016. V. 97. P. 525-532. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.05.066.
6. **Choudalakis G., Gotsis A.D.** Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. N 4. P. 967-984. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027.
7. **Mishra S.B., Luyt A.S.** Effect of organic peroxides on the morphology and properties of EVA/cloisite 15A nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 112. P. 218-225. DOI: 10.1002/app.29400.
8. **Šupová M., Gražyna S.M., Karla B.** Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review. *Sci. Adv. Mater.* 2011. N 3.1. P. 1-25. DOI: 10.1166/sam.2011.1136.
9. **Mohanty S., Nayak S.K.** Effect of clay exfoliation and organic modification on morphological, dynamic mechanical, and thermal behavior of melt-compounded polyamide-6 nanocomposites. *Polym. Compos.* 2007. V. 28. N 2. P. 153-162. DOI: 10.1002/pc.20284.
10. **Veiskarami M., Sarvi M.N., Mokhtari A.R.** Influence of the purity of montmorillonite on its surface modification with an alkyl-ammonium salt. *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 120. P. 111-120. DOI: 10.1016/j.clay.2015.10.026.
11. **Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.** Handbook of clay science. In: Developments in clay science. V. 1. Amsterdam, Netherlands: Elsevier. 2006. 1246 p.
12. **Stesyakov A.A., Gerasin V.A., Yakovleva A.V., Antipov A.E.** RF Patent N 2619622. 2017 (in Russian).
13. **Gerasin V.A., Kurenkov V.V., Pashkov O.V., Ilyin S.O.** Structure and rheology of aqueous poly (vinyl acetate) dispersions modified with montmorillonite. *Colloid J.* 2017. V. 79. N 5. P. 588-595. DOI: 10.1134/S1061933X17050064.
14. **Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L.** Nanostructured materials, production and application in construction. *Nanotekhnol. v Stroit.* 2014. V. 6. N 6. P. 27-45. DOI: 10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45 (In Russian).
15. **Abu-Jdayil B.** Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *Int. J. Miner. Process.* 2011. V. 98. N 3-4. P. 208-213. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.01.001.
16. **Gerasin V.A., Zubova T.A., Bakhov F.N., Barannikov A.A., Merekalova N.D., Korolev Yu.M., Antipov E.M.** Structure of melt-processed polymer/Na+-montmorillonite nanocomposites. *Ross. Nanotekhnol.* V. 2. N 1-2. 2007. P. 90-105 (in Russian).
17. **Ermakova M.A., Zablotskii A.V., Ivanov V.V., Volkov I.A., Zyu'kov I.Y., Lizunova A.A., Demidenok K.V., Bakhov F.N., Meshalkin O.A., Tret'yakova V.D.** The development of quantitative methods for the determination of intercalation and exfoliation of montmorillonite in a polymer-matrix material. *Nanotechnol. Russia.* 2013. V. 8. N 5-6. P. 357-363. DOI: 10.1134/S1995078013030075.
18. **Marini J., Branciforti M. C., Lotti C.** Effect of matrix viscosity on the extent of exfoliation in EVA/organoclay nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.* 2010. V. 21. N 6. P. 408-417. DOI: 10.1002/pat.1444.
19. **Kurenkov V.V., Gerasin V.A., Korolev Yu.M., Piryazev A.A., Mendeleev D.I., Dyachuk S.V.** Polyethylene-aluminosilicate nanocomposites for pipeline protection coatings. *Plast. Massy.* 2015. N 7-8. P. 53-60 (in Russian).
20. **Gerasin V.A., Bakhov F.N., Merekalova N.D., Korolev Y.M., Zubova T.L., Antipov E.M.** Influence of the structure of a modifier layer on the compatibility of polymers with a modified montmorillonite. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2005. V. 78. N 5. P. 871-877. DOI: 10.1007/s10891-006-0006-4.

Поступила в редакцию (Received) 27.12.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 05.03.2019