

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОВЕРМИКУЛИТОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

А.В. Калашник, С.Г. Ионов

Александр Владимирович Калашник *, Сергей Геннадьевич Ионов

Кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, стр. 11, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: alexander.kalashnik@chemmsu.ru *, ionov@highp.chem.msu.ru

*Установлены оптимальные условия химико-термической обработки природных вермикулитов различных месторождений с целью получения пеновермикулитов с минимальной насыпной плотностью. Оптимальная температура обработки природных вермикулитов составила 700 °С. По данным сканирующей электронной микроскопии предварительная химическая обработка природных вермикулитов позволяет получить пеновермикулит с более развитой поверхностью. Проведен элементный анализ природных вермикулитов различных месторождений и пеновермикулитов, полученных на их основе. Показано, что на поверхности концентрата вермикулита Татарского месторождения образуются обширные железосодержащие области, в отличие от концентратов вермикулита других месторождений. По данным мессбауэровской спектроскопии, определено, что при химической и термической обработке вермикулита изменяется молярное отношение Fe(II)/Fe(III). Проведен термогравиметрический анализ природных вермикулитов различных месторождений и анализ выделяющихся газов *in situ*. Фазовый состав природных вермикулитов изменяется при нагревании до 350 °С. Установлено, что природный вермикулит и термически расширенный вермикулит после адсорбции влаги из воздуха имеют одинаковые положения рентгеновских максимумов. Впервые исследованы механические свойства вермикулитовых фольг, полученных прессованием пеновермикулита без связующего, в широком интервале плотностей вдоль и поперек оси прокатки. Описана анизотропия прочности на разрыв для образцов вермикулитовой фольги одинаковой плотности, взятых вдоль и поперек оси прокатки. Проведено исследование влияния латеральных размеров частиц концентрата вермикулита на насыпную плотность пеновермикулита и на механические свойства вермикулитовой фольги. Установлено, что вермикулитовая фольга обладает достаточно низким коэффициентом теплопроводности, что совместно с ее негорючестью позволяет использовать этот материал в теплоизоляционных и огнезащитных изделиях.*

Ключевые слова: природный вермикулит, пеновермикулит, прочность на разрыв, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ

OBTAINING AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON EXPANDED VERMICULITES OF VARIOUS COMPOSITIONS

A.V. Kalashnik, S.G. Ionov

Alexander V. Kalashnik*, Sergey G. Ionov

Division of Chemical Technology and New Materials, Chemistry Department, Moscow State University, Leninskie Gory, 1/11, Moscow, 119991, Russia

E-mail: alexander.kalashnik@chemmsu.ru *, ionov@highp.chem.msu.ru

Optimal conditions for chemical and thermal treatments of natural vermiculites from various deposits were determined. The aim of obtaining expanded vermiculites with a minimum bulk density was pursued. Optimum temperature for producing thermal expanded vermiculites was 700 °C. According to scanning electron microscopy chemical expanded vermiculite has more developed surface in comparison with thermal expanded vermiculite. Chemical composition of natural vermiculites of various deposits and expanded vermiculites based on them was defined by X-ray fluorescence. It was shown that the vermiculite of the Tatar deposit contains a large amount of iron distributed over the surface. As a result the vermiculite from Tatarstan can not be modified by hydrogen peroxide because of the active decomposition reaction of hydrogen peroxide on the surface of vermiculite. It was established that the chemical compositions of natural vermiculites as well as expanded vermiculites based on them do not differ. According to Mössbauer spectroscopy the ratio Fe(II)/Fe(III) in natural vermiculite was 1:4 and in thermal expanded vermiculite was 1:8. It should be noted that chemical expanded vermiculite contains only Fe(III). According to X-ray phase analysis the phase composition of natural vermiculite changes at 350 °C. It was defined that natural vermiculite and thermal expanded vermiculite after adsorption of moisture from the air have the same position of the X-ray maximum. When natural vermiculite was heated two areas of water loss were observed by the thermogravimetric analysis. The anisotropy of tensile strength for samples of the same density taken along and across the rolling axis of vermiculite foil obtained by pressing expanded vermiculite without a binder was described. The thermal conductivity coefficient of vermiculite foil was determined. This makes it possible to use the material as heat shield and fire protector.

Keywords: natural vermiculite, expanded vermiculite, tensile strength, thermogravimetric analysis, X-ray phase analysis

Для цитирования:

Калашник А.В., Ионов С.Г. Получение и физико-химические свойства материалов на основе пеновермикулитов различного состава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 6. С. 76–82

For citation:

Kalashnik A.V., Ionov S.G. Obtaining and physico-chemical properties of materials based on expanded vermiculites of various compositions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 6. P. 76–82

ВВЕДЕНИЕ

Пеновермикулит (ПВ) достаточно давно применяется для создания композиционных материалов, засыпок строительных конструкций, легких теплоизоляционных бетонов, огнезащитных и акустических штукатурок, адсорбентов [1–9]. В последние годы большой интерес представляет разработка новых методов получения наногетероструктур [10], высокотемпературных уплотнительных материалов, которые могут быть использованы в парогазовых установках с рабочей температурой более 1100 °С, имеющих более высокий ко-

эффициент полезного действия по сравнению с паросиловыми установками с рабочей температурой $t \sim 550$ °С. В связи с этим определение оптимальных условий получения пеновермикулита с минимальной насыпной плотностью и исследование его механических и теплофизических свойств представляет несомненный интерес.

Целью данной работы являлось получение вермикулитовой фольги (ВФ) на основе химико-термической обработки природных вермикулитов различных месторождений и исследование механических и теплофизических свойств полученных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения пеновермикулитов использовали концентраты природного вермикулита (КПВ) различных месторождений и разного фракционного состава: Ковдорское (Ков. фракция 2 мм), Татарское (Тат. фракции 1 мм и 2 мм), ЮАР (фракции 2 мм и 4 мм), Корейское (Кор. фракция 2 мм), Бразильское месторождение (Бр. фракции 1 мм и 2 мм). Пеновермикулиты получали по двум методикам: 1) концентрат вермикулита подвергали термической деструкции в муфельной печи, нагретой до 300 °С-900 °С в течение 1 мин, полученный этим способом пеновермикулит будем называть термическим пеновермикулитом (ТПВ); 2) к концентрату вермикулита, добавляли перекись водорода H_2O_2 (37,5% ХЧ) и нагревали смесь до 60 °С при периодическом перемешивании в течение 40 мин. Далее химически модифицированный концентрат вермикулита (ХКВ) помещали в муфельную печь при 300 °С-900 °С на 1 мин. Полученный вторым способом пеновермикулит будем называть химическим пеновермикулитом (ХПВ). После получения ПВ измеряли его насыпной объем (V), массу (m) и рассчитывали насыпную плотность.

Вермикулитовую фольгу получали следующим образом: вначале взвешенную навеску пеновермикулита помещали в форму для прессования 15×15 см², затем с помощью гидравлического пресса сдавливали и последующей холодной прокаткой без связующего образец доводили до плотности ~1,2 г/см³ и толщины ~300 мкм на лабораторной установке, подробно описанной в статье [11].

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре *ARL X'TRA* (корпорация *THERMO*, США - Швейцария, *Cu-K α +2*, излучение, $\lambda = 1,5418$ Å, геометрия съемки на отражение, полупроводниковый *Peltier* детектор). Съемку осуществляли в интервале углов $2\theta - 4^\circ - 70^\circ$ с шагом сканирования $0,01^\circ$ и экспозицией 0,3 с в каждой точке. Положение рефлексов определялось с помощью программы *PROFAN*.

Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термоанализаторе *NETZSCH STA 449C Jupiter* в диапазоне температур 300-1300 К. Анализ выделенных газов *in situ* проводили с помощью ИК-спектрометра *Bruker Tensor 27*. Общий элементный анализ природных вермикулитов различных месторождений и получаемых на их основе пеновермикулитов проводили в вакууме методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) на рентгенофлуоресцентном спектрометре *AXIOS Advanced*, который обеспечивает возможность количественного определения широкого

круга химических элементов от кислорода до урана в диапазоне концентраций 10^{-4} % -100%.

Исследование микроструктуры изучаемых материалов методом сканирующей электронной микроскопии и локальный элементный анализ методом энерго-дисперсионной спектроскопии проводили на сканирующем электронном микроскопе *Tescan VEGA3* с приставкой для рентгеновского микроанализа *Oxford Instruments x-act. Det.*

Мессбауэровские спектры снимали на спектрометре МС 1101Э (фирма MosTec, Ростов-на-Дону) при комнатной температуре. В качестве источника гамма-квантов использовался изотоп ⁵⁷Co (Rh).

Определение предела прочности при растяжении фольги проводили по методике, разработанной в соответствии со стандартом ASTM F152-95 (2002) на универсальной испытательной машине *Hounsfield H5K-S*, управляемой с помощью пакета программ Qmat 3.95s.

Определение коэффициента температуропроводности (a) осуществляли с помощью метода лазерного импульса на приборе *Netzsch LFA 457*. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 12,7 мм и высотой 0,3 мм. Коэффициент теплопроводности (λ) рассчитывали по уравнению: $\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho$, где C_p – удельная теплоемкость пеновермикулита, а ρ – плотность вермикулитовой фольги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения оптимальных условий получения ПВ исследовали зависимости насыпной плотности пеновермикулитов, полученных из концентратов вермикулита различных месторождений и различного фракционного состава, от температуры обработки КПВ и химически модифицированного концентрата вермикулита (диапазон температур 300 °С-900 °С). Оптимальная температура вспенивания определялась по наименьшему показателю насыпной плотности дПВ пеновермикулитов и составила $t \sim 700$ °С. При увеличении температуры выше оптимального значения дПВ практически не менялись. Наименьшие показатели насыпной плотности пеновермикулитов, полученных из концентратов вермикулита различных природных месторождений, представлены на рис. 1.

Следует отметить, что для всех марок природного вермикулита значения насыпной плотности для химического пеновермикулита оказались ниже, чем для термического пеновермикулита. По данным сканирующей электронной микроскопии ХПВ имеет более развитую поверхность по сравнению с термическим пеновермикулитом (рис. 2а, 2б).

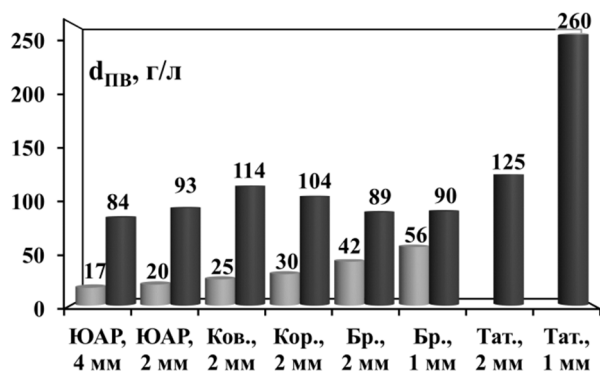


Рис. 1. Значения насыпной плотности ($d_{пв}$) термических пеновермикулитов (темно-серый цвет) и химических пеновермикулитов (светло-серый цвет), полученных из природных вермикулитов различного фракционного состава и разных природных месторождений (Ковдорское, ЮАР, Татарское, Корейское и Бразильское)

Fig. 1. The values of the bulk density ($d_{пв}$) of thermal expanded vermiculites (dark gray) and chemical expanded vermiculites (light gray) obtained from natural vermiculites of various fractional composition and of various deposits (Kovdorsky, South Africa, Tatar, Korean and Brazilian)

Механизм химического диспергирования вермикулита мало исследован [12,13]. Авторы работ [14-16] приводят предполагаемый механизм расширения различных видов слюд под действием перекиси водорода. Под каталитическим действием ионов железа октаэдрического слоя перекись водорода частично разлагается. Интенсивность этого процесса возрастает с увеличением содержания железа в концентрате вермикулита. Как и в случае слюд, свободный кислород, выделяющийся при разложении перекиси водорода, диффундирующей в межслоевое пространство вермикулита, механически раздвигает слои вермикулита, вызывая его диспергирование.

Для изучения факторов, влияющих на возможность химического модифицирования вермикулита перекисью водорода, был проведен элементный анализ природных вермикулитов различных месторождений (табл. 1) и пеновермикулитов, полученных на их основе, методом РСФА. Кроме воды и основных элементов, содержание которых > 1%, природные вермикулиты содержат в своем составе Na, P, Mn, Cr (< 1%), S, V, Co, Ni, Rb, Zn, Cu, Sr, Y, Zr (< 0,05%). Все марки природных вермикулитов содержат примерно одинаковое количество основных элементов: Si, Mg, Al. Стоит отметить, что природный вермикулит татарского месторождения содержит в два раза большее количество оксида железа по сравнению с другими КПВ.

С помощью сканирующего электронного микроскопа, позволяющего проводить энерго-дисперсионный анализ, показано, что на поверхности

концентрата вермикулита Татарского месторождения образуются обширные железосодержащие области, в отличие от концентратов вермикулита других месторождений (рис. 2в, 2г), по данным энерго-дисперсионного анализа светлые области – области, содержащие более 50 масс.% железа. Это позволяет объяснить то, что вермикулит татарского месторождения тяжело поддается предваритель-

Таблица 1

Химический состав природных вермикулитов месторождений: Ковдорское, ЮАР, Татарское, Корейское и Бразильское

Table 1. Elemental composition of natural vermiculites from different deposits: Kovdorsky, South Africa, Tatar, Korean and Brazilian

Место-рождение	Содержание оксидов, масс. %						
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	CaO	TiO ₂
Ков.	40,0	25,8	11,8	7,5	0,0	2,0	1,0
ЮАР	43,0	21,4	8,6	9,2	5,2	3,4	1,5
Тат.	41,2	19,2	9,5	15,4	3,8	0,9	0,6
Кор.	38,9	24,8	10,0	4,8	0,0	1,4	0,6
Бр.	38,3	23,9	10,2	6,0	0,0	0,3	1,0

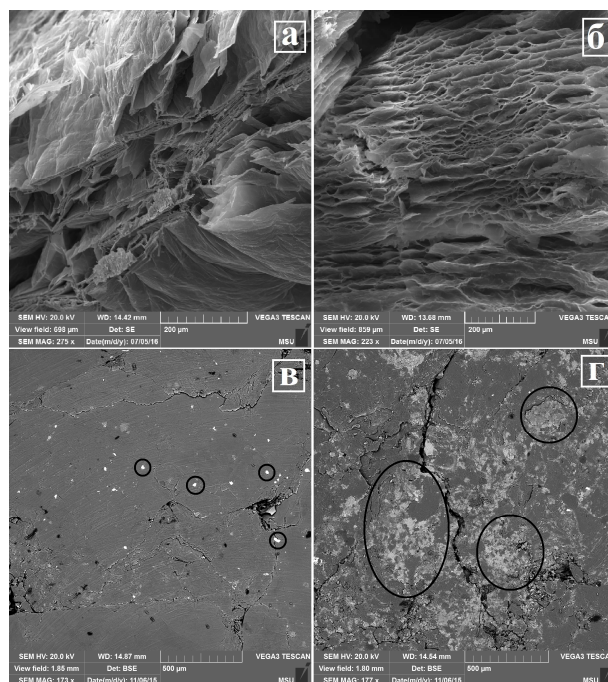


Рис. 2. СЭМ изображения частиц пеновермикулитов Ковдорского месторождения: а - термического пеновермикулита, б - химического пеновермикулита; СЭМ изображения поверхности образцов природного вермикулита различных месторождений: в - Ковдорского, г - Татарского

Fig. 2. SEM images of expanded vermiculites particles from the Kovdorsky deposit a - thermal expanded vermiculite, б - chemical expanded vermiculite; SEM images of the surface of natural vermiculite from different deposits: в - Kovdorsky, г - Tatar

ной химической обработке пероксидом водорода, так как происходит бурная экзотермическая реакция за счет каталитического разложения H_2O_2 соединениями железа на поверхности частиц КПВ.

Установлено, что химические составы концентратов вермикулита, а также ТПВ и ХПВ, полученных на их основе, практически не отличаются. Полученные результаты согласуются с литературными данными [17]. По данным мессбауэровской спектроскопии (рис. 3), определено, что при термической обработке вермикулита меняется соотношение $Fe(II)/Fe(III)$ с 1:4 для КПВ Ковдорского месторождения до 1:8 для ТПВ, а в химическом пеновермикулите железо находится только в трехвалентном состоянии.

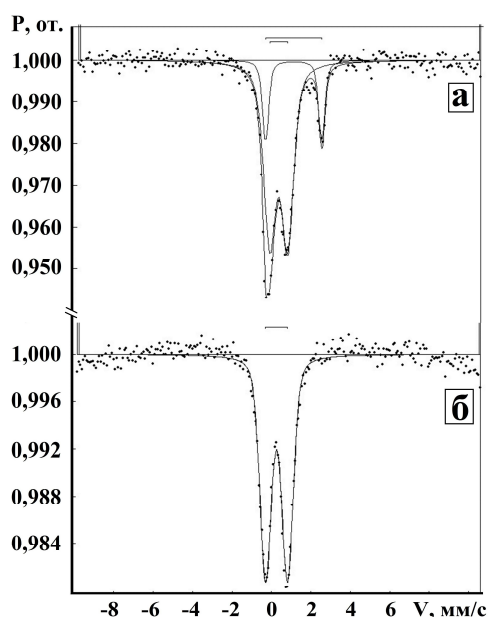


Рис. 3. Мессбауэровский спектр поглощения: а – природного вермикулита Ковдорского месторождения, б – химического пеновермикулита на основе природного вермикулита Ковдорского месторождения

Fig. 3. The Mössbauer spectrum: а – natural vermiculite of Kovdorsky deposit, б – chemical expanded vermiculite based on natural vermiculite of Kovdorsky deposit

Для определения термической стабильности концентратов вермикулита ковдорского, бразильского, южноафриканского и татарского месторождений был проведен термогравиметрический анализ и анализ выделяющихся газов *in situ* (рис. 4). В интервалах температур 400–450 К и 530–570 К происходит потеря связанной с обменными ионами межпакетной воды. Экзотермические эффекты при температурах 1100–1300 К наблюдаются у большинства слюд и связаны с удалением гидроксильных групп. Потери массы для природных вермикулитов различных месторождений представлены в табл. 2.

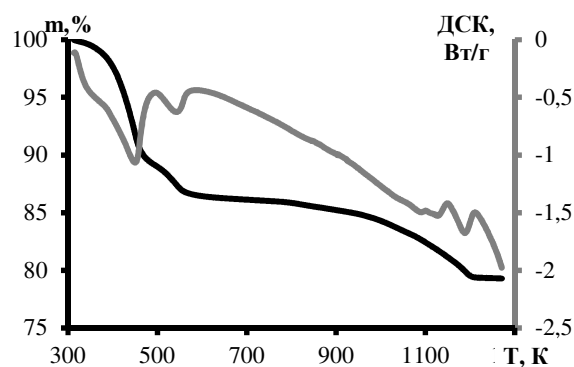


Рис. 4. Термогравиметрический анализ природного вермикулита Ковдорского месторождения

Fig. 4. Thermogravimetric analysis of natural vermiculite of Kovdorsky deposit

Таблица 2

Результаты термического анализа природных вермикулитов месторождений: Ковдорское, ЮАР, Бразильское, Татарское

Table 2. Results of the thermogravimetric analysis of natural vermiculites from different deposits: Kovdorsky, South Africa, Brazilian, Tatar

Месторождение	1-й пик выделения H_2O		2-й пик выделения H_2O	
	Максимум, К	Потеря массы, %	Максимум, К	Потеря массы, %
Ковдорское	450,5	10,7	543,3	2,9
ЮАР	400,8	4,4	539	1,1
Бразильское	417,4	13,5	547,3	2,8
Татарское	410,7	5,1	564,5	2,5

При выдерживании пеновермикулита Ковдорского месторождения в эксикаторе при температуре 23 °С и 100% влажности воздуха массы пеновермикулитов увеличились на 21% для термического пеновермикулита и на 23% для химического пеновермикулита. Для изучения процессов, происходящих при поглощении воды из воздуха, был проведен рентгенофазовый анализ трех образцов: природного вермикулита Ковдорского месторождения; термического пеновермикулита, полученного на его основе, под рентгеноаморфной пленкой, исключающей поглощение влаги воздуха и того же самого термического пеновермикулита, выдержанного в эксикаторе при 100% влажности воздуха. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 5), при нагреве до 350 °С природного вермикулита образец из монофазного превращается в многофазный, а при последующем поглощении влаги из воздуха термическим пеновермикулитом образец снова становится однофазным, причем параметры ячейки для природного вермикулита и термического пеновермикулита, выдержанного во влажном воздухе, одинаковы (моноклинная сингония, группа симметрии $2/c$, $a = 5,360 \text{ \AA}$, $b = 9,174 \text{ \AA}$, $c = 28,951 \text{ \AA}$, $\alpha = 97,073^\circ$, $\rho = 2,252 \text{ г/см}^3$).

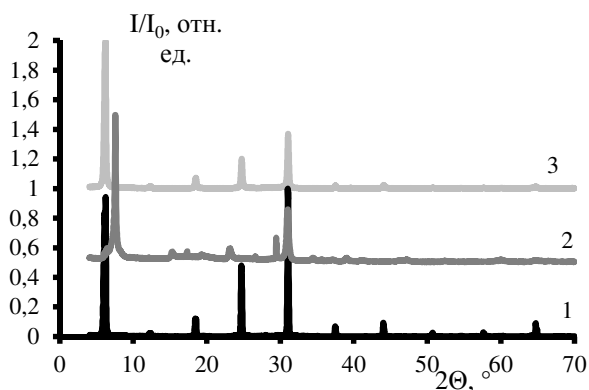


Рис. 5. Рентгенограммы: 1 – КПВ Ковдорского месторождения, 2 – ТПВ на основе КПВ Ковдорского месторождения, 3 – ТПВ на основе КПВ Ковдорского месторождения, выдержанного во влажном воздухе

Fig. 5. X-ray patterns of: 1 – natural vermiculite of Kovdorsky deposit, 2 – thermal expanded vermiculite of Kovdorsky deposit, 3 – thermal expanded vermiculite of Kovdorsky deposit kept in a moist air

Проведено исследование влияния латеральных размеров частиц концентрата вермикулита на насыпную плотность пеновермикулита и на механические свойства вермикулитовой фольги, полученной прессованием пеновермикулита без связующего. Для этого КПВ месторождения ЮАР фракции 4 мм механически раздробили и разделили на более мелкие фракции с помощью вибрационного грохота с набором лабораторных сит. При увеличении латеральных размеров частиц КПВ насыпная плотность ТПВ уменьшается с 750 г/л для фракции 0,25 мм до 84 г/л для фракции 4 мм и, как следствие, улучшаются механические свойства ВФ. Прочность на разрыв ($\sigma_{пр}$) ВФ плотностью $\rho \sim 1,2$ г/см³ при увеличении латеральных размеров частиц КПВ линейно увеличивается с 0,08 МПа для фракции 1 мм до 0,31 МПа для фракции 4 мм. Прочность на разрыв ВФ на основе всех фракций КПВ линейно возрастает с увеличением плотности фольги, причем наблюдается изменение угловых коэффициентов зависимости $\sigma_{пр}(\rho)$ в интервале плотностей 1,3–1,5 г/см³, что ранее наблюдалось в работе [18].

Следует отметить анизотропию предела прочности на разрыв ВФ для образцов одинаковой плотности, взятых вдоль и поперек оси прокатки

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sutcu M.** Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks. *Ceramics Internat.* 2015. V. 41. P. 2819–2827. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.10.102.
2. **Macheca A.D., Focke W.W., Muiambo H.F., Kaci M.** Stiffening mechanisms in vermiculite–amorphous polyamide bio-nanocomposites. *Eur. Polymer J.* 2016. V. 74. P. 51–63. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.11.013.
3. **Rashad A.M.** Vermiculite as a construction material – A short guide for Civil Engineer. *Construct. Building Materials.* 2016. V. 125. P. 53–62. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.019.

фольг. Это связано с тем, что поры в образцах фольг на основе различных слоистых матриц являются концентраторами напряжения. По данным малоуглового рассеяния нейтронов показано [19,20], что при первичном прессовании низкоплотного нанослоистого материала образуются сферические поры, которые при увеличении механической нагрузки трансформируются в эллипсоидальные, причем наименьшая полуось эллипсоида располагается перпендикулярно оси прокатки, что и приводит к различию в значениях предела прочности на разрыв. Установлено, что ВФ обладает достаточно низким коэффициентом теплопроводности $\lambda \sim 0,14$ Вт/(м·К) при плотности $\rho \sim 1,4$ г/см³, что совместно с ее негорючестью позволяет использовать этот материал в теплоизоляционных и огнезащитных изделиях.

ВЫВОДЫ

Определен оптимальный режим термообработки ($t \sim 700$ °С) для всех исследованных природных вермикулитов с целью получения пеновермикулитов с минимальной насыпной плотностью и показано, что при нагреве концентратов вермикулита различных месторождений в интервалах температур 400–450 К и 530–570 К происходит потеря связанной с обменными ионами межпакетной воды, а при температурах 1100–1300 К наблюдается удаление гидроксильных групп.

Установлено влияние содержания соединений железа в концентрате природного вермикулита на насыпную плотность химического ПВ.

Показано, что термический пеновермикулит обладает многофазной структурой, при этом после выдерживания термического пеновермикулита в эксикаторе при 100% влажности воздуха его фазовый состав становится идентичен фазовому составу природного вермикулита с параметрами ячейки: $a = 5,360$ Å, $b = 9,174$ Å, $c = 28,951$ Å, $\alpha = 97,073^\circ$, моноклинная сингония, группа симметрии $2/c$, $\rho = 2,252$ г/см³.

Обнаружена анизотропия прочности на разрыв вермикулитовых фольг различной плотности вдоль и поперек оси прокатки.

REFERENCES

1. **Sutcu M.** Influence of expanded vermiculite on physical properties and thermal conductivity of clay bricks. *Ceramics Internat.* 2015. V. 41. P. 2819–2827. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.10.102.
2. **Macheca A.D., Focke W.W., Muiambo H.F., Kaci M.** Stiffening mechanisms in vermiculite–amorphous polyamide bio-nanocomposites. *Eur. Polymer J.* 2016. V. 74. P. 51–63. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.11.013.
3. **Rashad A.M.** Vermiculite as a construction material – A short guide for Civil Engineer. *Construct. Building Materials.* 2016. V. 125. P. 53–62. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.019.

4. **Dantas E., Joacy H., Gurgel M.** Binary adsorption of zinc and copper on expanded vermiculite using a fixed bed column. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 146. P. 503–509. DOI: 10.1016/j.clay.2017.07.004.
5. **Marcos C., Menendez R., Rodríguez I.** Thermoexfoliated and hydrophobized vermiculites for oleic acid removal. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 150. P. 147–152. DOI: 10.1016/j.clay.2017.09.026.
6. **da Silva D.C., Skeff Neto K., Coaquira J.A.H., Araujo P.P., Cintra D.O.S., Lima E.C.D., Guilherme L.R., Mosiniewicz-Szablewska E., Morais P.C.** Magnetic characterization of vermiculite-based magnetic nanocomposites. *J. Non-Crystalline Solids.* 2010. V. 356. P. 2574–2577. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.035.
7. **Malandrino M., Abollino O., Giacomino A., Aceto M., Mentasti E.** Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 299. P. 537–546. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.03.011.
8. **Karaipekli A., Sari A.** Capric–myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy.* 2009. V. 83. P. 323–332. DOI: 10.1016/j.solener.2008.08.012.
9. **Guan W., Li J., Qian T., Wang X., Deng Y.** Preparation of paraffin/expanded vermiculite with enhanced thermal conductivity by implanting network carbon in vermiculite layers. *Chem. Eng. J.* 2015. V. 277. P. 56–63. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.077.
10. **Geim A.K., Grigorieva I.V.** Van der Waals heterostructures. *Nature.* 2013. V. 499. P. 419–425. DOI: 10.1038/nature12385.
11. **Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G.** Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation. *New Carbon Materials.* 2012. V. 27. N 1. P. 12–18. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60001-8.
12. **Huo X., Wu L., Liao L., Xia Z., Wang L.** The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. *Powder Technology.* 2012. V. 224. P. 241–246. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.02.059.
13. **Mouzdahir Y., Elmchaouri A., Mahboub R., Gil A., Korili S.A.** Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. *Powder Technology.* 2009. V. 189. P. 2–5. DOI: 10.1016/j.powtec.2008.06.013.
14. **Мамина А.Х., Котельникова Е.Н., Пунин Ю.О.** Механизм химического диспергирования слюд. *Зануцки ВМО.* 1997. № 4. С. 54–65.
15. **Obut A., Girgin II.** Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Minerals Engineering.* 2002. V. 15. P. 683–687.
16. **Hiller S., Marwa E.M., Rice C.M.** On the mechanism of exfoliation of ‘Vermiculite’. *Clay Minerals.* 2013. V. 48. P. 563–582. DOI: 10.1180/claymin.2013.048.4.01.
17. **Marcos C., Arango Y.C., Rodriguez I.** X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. P. 368–378. DOI: 10.1016/j.clay.2008.03.004.
18. **Калашник А.В., Сердан А.А., Кошина Н.А., Ионов С.Г.** Получение и физико-химические свойства композиционных материалов на основе нанос-лоистых неорганических матриц. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 12–16.
19. **Balima F., Pischedda V., Le Floch S., Brulet A., Lindner P., Duclaux L.** An in situ small angle neutron scattering study of expanded graphite under uniaxial stress. *Carbon.* 2013. V. 57. P. 460–469. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.02.019.
20. **Balima F., Le Floch S., San-Miguel A., Lindner P., Brulet A., Duclaux L., Pischedda V.** Shear effects on expanded graphite under uniaxial pressure: An in situ small angle neutron scattering study. *Carbon.* 2014. V. 74. P. 54–62. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.03.002.
4. **Dantas E., Joacy H., Gurgel M.** Binary adsorption of zinc and copper on expanded vermiculite using a fixed bed column. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 146. P. 503–509. DOI: 10.1016/j.clay.2017.07.004.
5. **Marcos C., Menendez R., Rodríguez I.** Thermoexfoliated and hydrophobized vermiculites for oleic acid removal. *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 150. P. 147–152. DOI: 10.1016/j.clay.2017.09.026.
6. **da Silva D.C., Skeff Neto K., Coaquira J.A.H., Araujo P.P., Cintra D.O.S., Lima E.C.D., Guilherme L.R., Mosiniewicz-Szablewska E., Morais P.C.** Magnetic characterization of vermiculite-based magnetic nanocomposites. *J. Non-Crystalline Solids.* 2010. V. 356. P. 2574–2577. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.035.
7. **Malandrino M., Abollino O., Giacomino A., Aceto M., Mentasti E.** Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 299. P. 537–546. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.03.011.
8. **Karaipekli A., Sari A.** Capric–myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy.* 2009. V. 83. P. 323–332. DOI: 10.1016/j.solener.2008.08.012.
9. **Guan W., Li J., Qian T., Wang X., Deng Y.** Preparation of paraffin/expanded vermiculite with enhanced thermal conductivity by implanting network carbon in vermiculite layers. *Chem. Eng. J.* 2015. V. 277. P. 56–63. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.077.
10. **Geim A.K., Grigorieva I.V.** Van der Waals heterostructures. *Nature.* 2013. V. 499. P. 419–425. DOI: 10.1038/nature12385.
11. **Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G.** Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation. *New Carbon Materials.* 2012. V. 27. N 1. P. 12–18. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60001-8.
12. **Huo X., Wu L., Liao L., Xia Z., Wang L.** The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. *Powder Technology.* 2012. V. 224. P. 241–246. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.02.059.
13. **Mouzdahir Y., Elmchaouri A., Mahboub R., Gil A., Korili S.A.** Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. *Powder Technology.* 2009. V. 189. P. 2–5. DOI: 10.1016/j.powtec.2008.06.013.
14. **Mamina A.Kh., Kotelnikova E.H., Punin Yu.O.** The mechanism of chemical dispersion of mica. *Zapiski VMO.* 1997. N 4. P. 54–65. (in Russian).
15. **Obut A., Girgin II.** Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Minerals Engineering.* 2002. V. 15. P. 683–687.
16. **Hiller S., Marwa E.M., Rice C.M.** On the mechanism of exfoliation of ‘Vermiculite’. *Clay Minerals.* 2013. V. 48. P. 563–582. DOI: 10.1180/claymin.2013.048.4.01.
17. **Marcos C., Arango Y.C., Rodriguez I.** X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. P. 368–378. DOI: 10.1016/j.clay.2008.03.004.
18. **Kalashnik A.V., Serdan A.A., Koshina N.A., Ionov S.G.** Preparation and physicochemical properties of composite materials based on nanolayered inorganic matrices. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 12–16 (in Russian).
19. **Balima F., Pischedda V., Le Floch S., Brulet A., Lindner P., Duclaux L.** An in situ small angle neutron scattering study of expanded graphite under uniaxial stress. *Carbon.* 2013. V. 57. P. 460–469. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.02.019.
20. **Balima F., Le Floch S., San-Miguel A., Lindner P., Brulet A., Duclaux L., Pischedda V.** Shear effects on expanded graphite under uniaxial pressure: An in situ small angle neutron scattering study. *Carbon.* 2014. V. 74. P. 54–62. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.03.002.

Поступила в редакцию (Received) 29.09.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 11.04.2018