

## Ексфоліація монтморилоніту в полімерній матриці і її вплив на властивості наноккомпозитів

О. М. Гончар, Ю. В. Савельєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна, [lexgon@ukr.net](mailto:lexgon@ukr.net)

Огляд присвячено останнім досягненням в області створення полімерних наноккомпозитів з модифікованим органічними сполуками монтморилонітом (ММТ), що ексфоліований у полімерній матриці. При створенні полімерних наноккомпозитів типу полімер/органоглина необхідною умовою є ексфоліація нанонаповнювача (ММТ) у полімерній матриці. Ексфоліація – це розлучування пакетів ММТ до плоских наночастинок, з яких складаються пакети шаруватого силікату. Тільки добре розшарований та ексфоліований у полімерній матриці ММТ може значно поліпшити властивості наноккомпозитів у порівнянні з полімерною матрицею. Розглянуті останні наукові досягнення в галузі ексфоліації ММТ, розуміння механізмів відшаровування, роль ультразвуку та розчинника у диспергуванні та розшаруванні пластин ММТ. Ексфоліація ММТ для отримання наноккомпозиту в основному досягається трьома методами: ексфоліацією в процесі синтезу (*in situ*), ексфоліацією в розчині (*solution exfoliation*) і в розплаві (*melt exfoliation*). Наноккомпозити полімер/органоглина демонструють поліпшені бар'єрні властивості, фізико-механічні властивості (міцність), термічну стабільність і вогнестійкість. Огляд літератури свідчить про те, що майбутні дослідження у цій галузі мають спиратися на ефективні методи ексфоліації та поглиблення розуміння її механізмів. Для майбутніх досліджень пропонується використання ММТ, модифікованого функціональними органічними сполуками, для створення функціональних ієрархічних матеріалів.

**Ключові слова:** ексфоліація, монтморилоніт, наноккомпозит.

### Вступ.

Полімерні наноккомпозити – новий перспективний клас композиційних матеріалів, в яких нанонаповнювач, лінійні розміри якого хоча б в одному вимірі лежать у нанометровому діапазоні (1–100 нм), розподілений у товщі полімерної матриці і зв'язаний з нею хімічними або фізичними зв'язками [1].

Частинки нанорозмірного наповнювача залежно від того, скільки вимірів лежать у нанометровому діапазоні, можуть бути ізорозмірними (усі три виміри лежать у нанометровому діапазоні), мати видовжену форму (коли 1 вимір лежить поза нанорозмірним діапазоном), та форму пластинок (коли частинки лише в 1 вимірі нанорозмірні) [2–4].

Наноккомпозити поєднують у собі властивості неорганічних частинок, такі як висока механічна міцність, модуль пружності, теплопровідність і газобар'єрні властивості, та органічних полімерних матриць, а саме здатність до переробки, термостійкість, в'язкопружність, стійкість до агресивних середовищ, оптична прозорість. З'являються нові властивості – висока міцність до ударних навантажень. Також введення нанонаповнювачів дає змогу знизити вартість наноккомпозитів [5–7].

Серед усіх наповнювачів полімерних наноккомпозитів шаруваті силікати, такі як монтморилоніт (ММТ), найбільш досліджені, вони надають наноккомпозитам на їх основі високих фізико-хімічних властивостей за малого вмісту в полімерній матриці, доступні та мають низьку вартість, завдяки чому набули особливого поширення [8].

Мінерал ММТ характеризується нанощаровою структурою [9]. Його кристалічна структура складається

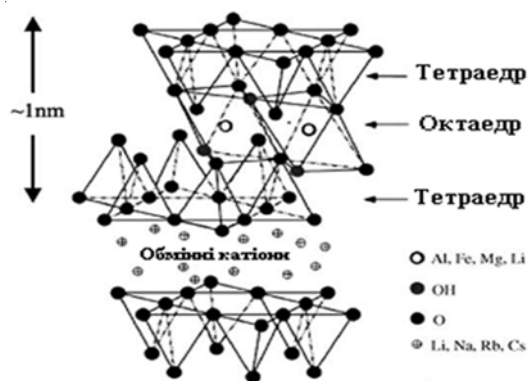


Рис. 1 Структура шарів ММТ

з шарів товщиною близько 1 нм і кожен шар, як правило, складається з двох тетраедричних листів O–Si–O, що мають один октаедричний лист O–Al (Mg)–O розміром приблизно  $100 \times 100$  нм. Сусідні шари утримуються головним чином електростатичними та Ван-дер-Ваальсівськими зв'язками для формування первинних частинок ММТ (рис. 1).

Частинки потім агрегуються, утворюючи пакети від мікрометрових до міліметрових розмірів [10]. Структура плоских наночастинок ММТ, з яких складаються шари, зумовлює ряд способів модифікування ММТ і побудовання різноманітних гібридних систем та композитів [11]. Зокрема Ван-дер-Ваальсові та електростатичні зв'язки, що утримують шари разом, можуть бути подолані відповідними фізичними та хімічними методами. А саме, агрегати ММТ можуть дисоціювати у водній дисперсії до частинок ММТ, а потім частинки ММТ можуть відшаровуватись з утворенням індивідуальних наночастинок ММТ. Оскільки, такі наночастинки ММТ мають високе співвідношення сторін і велику площу поверхні, то додавання і диспергування наночастинок ММТ у полімерній матриці зумовлює підвищення міцності нанокompозитів полімер/органоглина [12, 13], бар'єрні властивості [14–16] і термічну стабільність [17, 18].

Ексфолюація ММТ до наночастинок має вирішальне значення для успішного виробництва полімерних нанокompозитів, але цей процес поки що залишається складним завданням. Багато досліджень чітко вказали, що тільки ексфолюований або максимально диспергований ММТ може серйозно поліпшити вищезгадані властивості полімерних нанокompозитів [19]. Було виявлено, що такі фактори як походження ММТ, органічні модифікатори, полімери, методи та умови диспергування впливають на ексфолюацію ММТ. Крім того, попередні дослідження показали, що поліпшення властивостей нанокompозитів полімер/ММТ тісно пов'язане з взаємодією між полімерною матрицею і наночастинками ММТ. Відповідно, це значною мірою залежить від ступеня ексфолюації ММТ, вмісту та розподілу наночастинок ММТ у полімерному нанокompозиті. Доведено, що нанокompозит полімер/ММТ з добре відлущеними наночастинами ММТ у полімерній матриці мають значно посилені механічні, бар'єрні та термічні властивості [20]. Цей огляд має за мету узагальнити технологічний прогрес у досягненні ексфолюації ММТ для виробництва полімерних нанокompозитів і сформулювати відповідне наукове розуміння ексфолюації ММТ, а також основних функціональних можливостей ексфолюованих нанокompозитів.

### **Прості шляхи ексфолюації ММТ.**

Неорганічні катіони в міжшаровому просторі зазвичай є гідратованими та лише слабо утримуються негативно зарядженими шарами ММТ. У водних середовищах молекули води стягуються до міжшарового простору, розширюючи міжшаровий інтервал.

У розбавленій водній дисперсії агрегати ММТ можуть спонтанно дисоціювати на частинки, а вони, у свою чергу, частково або навіть повністю розшаровані з утворенням наночастинок ММТ. Оскільки наночастинки ММТ заряджені, то вони мають функції поліелектроліту. Така дисоціація і розшаровування в основному залежать від концентрації суспензії ММТ, зокрема від катіонів у міжшаровому просторі. Міжшарові катіони визначають розмір частинок у водному середовищі. Зазвичай чим вищий заряд катіонів, тим більший розмір сольватованих частинок. Коли нагрієву форму ММТ ( $\text{Na}^+\text{MMT}$ ) у вигляді порошку додають у воду, іони  $\text{Na}^+$  мають тенденцію до гідратації з утворенням гідратованих іонів  $\text{Na}^+$ . У результаті велика кількість молекул води надходить у міжшаровий простір, внаслідок чого кристалічна структура ММТ розширюється в напрямку, перпендикулярному шарам. Крім того, на поверхні заряджених шарів ММТ може бути утворений подвійний електричний шар. Як такі, частинки  $\text{Na}^+\text{MMT}$  розшаровуються з утворенням наночастинок. Для  $\text{Ca}^{2+}\text{MMT}$ , навпаки, крупніші частинки переважають у водній системі. Більш того, набухання припиняється, коли відстань між шарами досягає приблизно 1 нм. Іони кальцію залишаються в міжшаровому просторі і на гідроксильній площині між сусідніми шарами. Внаслідок цього  $\text{Ca}^{2+}\text{MMT}$  важко розшаровується у воді [21].

Для ексфолюації наночастинок ММТ у неполярному органічному середовищі (розчиннику) ММТ необхідно заздалегідь органічно модифікувати з утворенням органічно модифікованого ММТ (ОММТ). Така органічна модифікація змінює гідрофільну поверхню ММТ на гідрофобну. Це також розширює міжшаровий простір ММТ через введення туди органічних катіонів. ОММТ може набухати і розшаровуватись в органічному середовищі. Частинки ОММТ можуть бути ексфолюовані до наночастинок шляхом спеціальної обробки ультразвуком [22, 23]. Тип органічних модифікаторів, ступінь органічної модифікації, полярність і хімічна природа розчинника впливають на рівень ексфолюації ОММТ. Наприклад ММТ, модифікований цетилтриметиламмоній бромідом, погано набрякає в спиртах з короткими вуглецевими ланцюгами, тоді як краще ексфолює в спиртах з довшими вуглецевими ланцюгами [24]. Кількість розшаровуваних наночастинок і стабільність отриманого колоїду зростають зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга спирту.

Нещодавно [25] вдалось ексфолювати  $\text{Na}^+\text{MMT}$  в ізопропанолі (ІП). Полі(оксіетилен-оксипропілен)амін (ПОА) додавали в ІП і використовували як інтеркалюючий агент. ПОА містить гідрофільні поліоксиметиленамінні (ПОЕ-амінні) фрагменти та гідрофобні поліоксипропіленамінні (ПОП-амінні) фрагменти. Коли ПОА увійшов у міжшаровий простір  $\text{Na}^+\text{MMT}$ , гідрофільні ПОЕ-амінні фрагменти провзаємодіяли з поверхнею ММТ, а гідрофобні ПОП-амінні сегменти виявились агрегованими та увійшли у режим міцелоутворення.

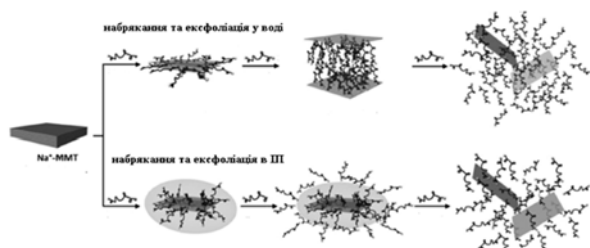


Рис. 2. Ексофліація за рахунок міцелуотворення ПОА у воді та ПП



Рис. 3. Ексофліація у рідкому середовищі під дією ультразвуку

Процес міцелуотворення розширив силікатні пластини та призвів до ексофліації (рис. 2).

Ексофліацію ММТ зазвичай проводять у рідких середовищах за допомогою механічного перемішування і обробки ультразвуком. Ультразвук, зокрема, часто використовується для досягнення ексофліації ММТ у розчині та передає наночастинкам енергію. Такі хвилі генерують енергетичну кавітацію і бульбашки, які швидко руйнуються у високоенергетичних струменях, розбиваючи пакети шарів ММТ і таким чином досягаючи ексофліації наночастинок ММТ [26–28] (рис. 3). Енергія ультразвуку істотно впливає на ступінь диспергування та ексофліації ММТ у рідкому середовищі. Однак ексофліювані наночастинки зазвичай повторно асоціюються після ультразвукової обробки [29].

#### Ексофліація в процесі синтезу *in situ*.

У випадку ексофліації *in situ* ОММТ додають у рідкий мономер або розчин мономеру. За умови достатньої спорідненості мономеру чи розчину з поверхнею ОММТ останній набрякає і мономер опиняється у міжшаровому просторі ММТ. Після цього реакція полімеризації може відбуватися *in situ* в міжшаровому просторі ММТ [30, 31]. Реакція полімеризації може бути ініційована нагріванням, випромінюванням, наявністю ініціатора або каталізатора. Ініціатор або каталізатор можна заздалегідь ввести в міжшаровий простір ММТ через катіонний обмін [32] (рис. 4). В процесі полімеризації *in situ* у міжшаровому просторі можуть утворюватись високомолекулярні продукти – досить крупні макромолекули, що забезпечує ексофліацію ММТ. Крім того, екзотермічна полімеризація виділяє тепло; теплота може послабити силу Ван-дер-Ваальса і електростатичну силу між шарами ММТ. У результаті

шари ММТ краще розлушуються і диспергуються в полімерній матриці [33–35].

На відшарування ММТ впливають такі критичні фактори як тип ММТ, ємність катіонного обміну і характер міжшарових катіонів. Крім того, типи мономерів і умови полімеризації *in situ* також істотно впливають на ексофліацію ММТ. Крім того, для ексофліації *in situ* ОММТ має набрякати в рідкому мономері або у розчині мономеру. Отже, мономер може бути введений в міжшаровий простір на початку процесу. Однак деякі мономери, такі як метилметакрилат ММА, бісфенол А дігіліциловий етер (БФДГЕ), фталевий ангідрид (ФА), пропіленгліколь (ПГ), малеїновий ангідрид (МА), ліпофільні. У таких випадках також необхідний розумний вибір функціональних груп для попередньої модифікації ММТ [34–36]. Довжина ланцюга і функціональна група органічних модифікаторів помітно впливають на ексофліацію ОММТ у полімері. Органічний модифікатор інтеркалюється в міжшаровий простір ММТ і розширює його [37]. Багато досліджень чітко показують, що ексофліація ОММТ, імовірно, відбудеться, коли органічні модифікатори з довгим вуглецевим ланцюгом інтеркалюються в міжшаровий простір ММТ (наприклад діоктодецилдиметиламоніум хлорид – ДОДАХ) (36). Навпаки, органічний модифікатор з коротким ланцюгом (наприклад, диметиламіноетилметакрилату хлорид (ДМАЕМАХ) нерівномірно розташовується в міжшаровому просторі ММТ і менш ефективно розширює шари ММТ. Відповідний вибір функціональної групи органічного модифікатора також має вирішальне значення як для полімеризації *in situ*, так і для ексофліації. Деякі органічні модифікатори можуть бути компатибілізаторами між гідрофільним ММТ і гідрофобним полімером [38]. Більш того, розсудливий вибір органічного модифікатора з функціональними групами може спричинити навіть реакції з мономером, або може ініціювати полімеризацію мономерів [38] (рис. 4).

Крім довжини ланцюга та функціональної групи у складі органічних модифікаторів важливим фактором, що сприяє здатності до ексофліації, є обмінна ємність (ОЄ) ММТ. ОЄ – це питома кількість вільних іонів у міжшаровому просторі ММТ [21]. ОЄ сильно впливає на ефективність ексофліації ММТ у полімері [39–41]. Висока ОЄ ММТ дає змогу адсорбуватися великій кількості молекул модифікатора, які входять у міжшаровий простір ММТ, і відповідно сприяє збільшенню міжшарової відстані. Крім того, ОММТ з високою ОЄ

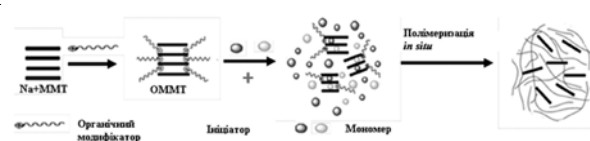


Рис. 4. Схема ексофліації ММТ шляхом полімеризації *in situ*

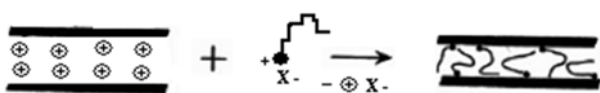


Рис. 5. Схема модифікування ММТ катіонними ПАР,  $X^- = \text{Hal}^-$

має достатньо великий поверхневий покрив органічною речовиною і високу щільність упаковки молекул органічних модифікаторів. Але така надлишкова кількість модифікатора може обмежувати дифузію мономерів у міжшаровий простір ММТ. За таких обставин полімеризація *in situ* та ексfolіація можуть погіршитися [41]. Раніше повідомлялося, що ОММТ з помірним рівнем органіфілізації поверхні привели до кращого відшарування [42]. Але також спостерігалися протилежні явища. Наприклад, дослідження показало, що модифікований октодецилтрифенілфосфонієм ММТ за ОС 1,5 г/екв. показав кращу ексfolіацію в ПЕТ-матриці, ніж модифікований ММТ за 0,8 г/екв. [43].

Найбільш розповсюдженими модифікаторами ММТ є амонієві [44–46] та фосфонієві іони [47, 48].

Модифікування катіонними ПАР здійснюють у водному або водно-ацетоновому розчині за співвідношення твердої і рідкої фази, рівного 1:500 (рис. 5). Концентрація розчину ПАР, яким здійснюється модифікування, має бути нижчою критичної концентрації міцелотворення (близько  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/г) [49].

З метою отримання полімерних композитів з ОММТ *in situ* використовують переважно ММТ, модифікований реакційноздатними в цих процесах модифікаторами. Для отримання полімерних композитів у процесах полімеризації використовують переважно ММТ, модифікований онієвими іонами, які містять ненасичені зв'язки, а саме акрилатні або метакрилатні групи. Часто використовують амонієві іони, що мають у своєму складі акрилатні або метакрилатні групи [50] (диметиламонійетилакрилат галогенід або диметиламонійетилметакрилат галогенід).

З метою отримання полімерних композитів у процесах поліконденсації використовують ММТ, модифікований онієвими іонами, що містять у своєму складі функціональні групи (гідроксильні, амініні, карбоксильні тощо) [51, 52].

Модифікування реакційноздатними сполуками в реакціях полімеризації і поліконденсації, як і у випадку з катіонними ПАР, відбувається за механізмом реакції іонного обміну [53]. Недоліком цього способу модифікування є недостатньо задовільне набрякання органіфільного силікату в середовищі мономерів або в органічних розчинах форполімерів. Це зумовлено невисокою молекулярною масою таких сполук, що спричиняє низьку щільність органічного шару на поверхні наночастинок ММТ.

Останнім часом набувають розповсюдження способи модифікування катіонними ПАР, що мають у

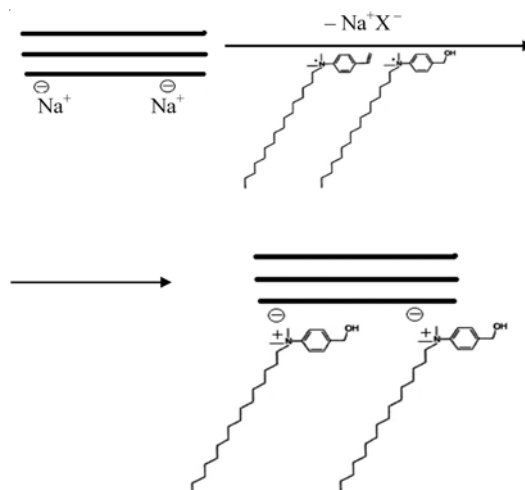


Рис. 6. Схема модифікації ММТ функціоналізованим ПАР

своєму складі реакційноздатні, в процесах синтезу полімерів, групи (рис. 6) [54].

Недоліком такого принципу створення модифікованого ММТ є те, що синтез спеціальних реакційноздатних ПАР зумовлює значно вищу вартість модифікованого ММТ порівняно із згаданими аналогами і високий стеричний ефект у реакціях як полімеризації, так і поліконденсації [50].

Крім вище згаданих підходів існують способи модифікування розчинами полімерних четвертинних амонієвих солей [55]. Такий підхід дає змогу отримувати органіфільний ММТ, але можливості набрякання в органічних розчинниках такого модифікованого силікату значно менші ніж у аналогів, модифікованих катіонними ПАР [53].

Таким чином ексfolіація *in situ* потребує індивідуального підходу до кожного типу синтезу полімеру, обдуманого вибору модифікатора, способу модифікації ММТ, підбору розчину (у випадку використання розчинника у синтезі).

#### Ексfolіація у розчині (*solution exfoliation*).

Розчинна ексfolіація є дуже розповсюдженим методом отримання нанокompозитів полімер/органоглина і використовується коли полімер розчинний у певному розчиннику. Такі розчинники як хлороформ, мурашина кислота, етиловий спирт і ацетон можуть використовуватись для ексfolіації ОММТ у розчині [56, 57]. Метод *solution exfoliation* часто використовується для створення нанокompозитів на основі полярних поліконденсаційних полімерів. Це зумовлено специфікою синтезу та природою мономерів, яким не просто потрапити у міжшаровий простір ММТ з огляду на розмір і полярність їхніх молекул [58, 40, 59]. Для створення ексfolіованих нанокompозитів полімер/органоглина методом *solution exfoliation* необхідно підбирати ОММТ відповідно до його здатності ексfolіювати у заданому розчиннику [60, 61]. Створення

нанокомпозитів методом *solution exfoliation* потребує велику кількість розчинника для того щоб макромолекули полімеру, які зазвичай утворюють клубки, інтеркалювались у міжшаровий простір ОММТ [62]. Важливо зазначити, що процес ексfolіації в розчині значно посилюється ультразвуковою обробкою [63].

Модифікатори ММТ, що мають функціональні групи у своєму складі, наприклад карбоксильні, сприяють утворенню водневих зв'язків з полярним розчинником і полярними макромолекулами полімеру/олігомеру або мономеру [64]. Так, ММТ, модифікований іоном стеаратамонію ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{NH}_3^+$ ), чудово ексfolіює в середовищі ДМФА. За рахунок утворення водневих зв'язків між карбоксильною групою та полярними фрагментами полімеру ММТ утворює нанокомпозит з розчину [65]. Для функціоналізації поверхні ОММТ використовували також прищеплення функціональних груп [66]. У роботі [67] ММТ модифікували функціоналізованою етоксигрупами четвертинною амонієвою сіллю. Потім функціоналізований гідроксильним модифікатором ОММТ насичували олігомерним ізоціанатом. Прищеплення відбувалось за рахунок реакції уретаноутворення між гідроксильними групами модифікатора та ізоціанатними групами олігоізоціанату. Таким чином, успішно інтеркальований та прищеплений олігоізоціанат значно розширив міжшарову відстань і забезпечив повну ексfolіацію прищепленого ОММТ у розчині полібутилтерефталату у тетрагідрофурані, з якого був отриманий нанокомпозит полібутилтерефталат/ОММТ.

У роботах авторів оглядів [68, 69] розроблені методи модифікації ММТ функціональними ПАР, що містять полярні уретанові групи, здатні до утворення водневих зв'язків як з полімерною матрицею полярного полімеру (поліуретану) так і з апротонним полярним розчинником (диметилформамідом або диметилсульфоксидом). За рахунок такої модифікації ОММТ вільно ексfolіює у полярному розчиннику та поєднується в розчині з полярним полімером/олігомером утворюючи нанокомпозит. Також були розроблені методи отримання полярних (уретанвмісних) модифікаторів, що містять реакційноздатні групи [69, 70]. Так був синтезований модифікатор ММТ на базі N-метилдіетаноламіну, що містить полімеризаційноздатні метакрилатні групи, для створення термореактивних нанокомпозитів на основі поліуретанакрилатів [69]. Недавно нами розроблений метод синтезу нового функціоналізованого модифікатора з реакційноздатними аміногрупами [70]. Переваги синтезованих нами модифікаторів полягають не тільки у полярній природі та функціональних групах, а й у розташуванні реакційноздатних груп на кінці молекул, що робить їх доступними.

Таким чином ексfolіація в розчині (*solution exfoliation*) вимагає максимальної спорідненості поверхні ОММТ із розчинником і полімером відповідно.



Рис. 7. Схема процесу отримання ексfolіюваного нанокомпозиту полімер/органоглина в розплаві

### Ексfolіація в розплаві (*melt exfoliation*).

У порівнянні з ексfolіацією *in situ* та *solution exfoliation* ексfolіація в розплаві є найпростішою технологією (рис. 7). У цьому процесі ОММТ спочатку змішують з термопластичним полімером, а потім розплавляють і перемішують, докладаючи великі зсувні зусилля. Якщо поверхня шарів ММТ має достатню сумісність з полімером, то макромолекули або ланцюги полімеру можуть увійти в міжшаровий простір. При цьому утворюється або інтеркальований, або ексfolіюваний нанокомпозит [71–73]. При збільшенні інтенсивності перемішування розплав механічна енергія краще розлушує пакети ОММТ і сприяє дифузії сегментів полімеру у міжшаровий простір, забезпечуючи ексfolіацію [74]. До сьогодні поліетилен та етиленові кополімери, полімолочна кислота, полібутилсукцинат, полістирол і полікарбонат використовують для виробництва нанокомпозитів полімер/органоглина в розплаві. Дослідження ексfolіації в розплаві показали, що величина значення міжшарової відстані має вплив на розлушення наночастинок і утворення ексfolіюваного нанокомпозиту. Відповідно, енергія необхідна для ексfolіації ОММТ, у геометричній залежності від розміру молекул модифікатора та кількості органічних хвостів при атомі азоту/фосфору [75].

Отримання нанокомпозитів полімер/органоглина методом ексfolіації в розплаві широко використовується для багатьох термопластичних полімерів. Особливою привабливості цьому методу надає можливість здійснювати ексfolіацію ОММТ у процесі переробки полімеру в готову продукцію.

### Властивості ексfolіюваного нанокомпозиту полімер/органоглина.

За дуже низької концентрації (менше ніж 5 % мас.) ексfolіюваного ОММТ у полімерній матриці нанокомпозиту полімер має унікальні властивості, а саме: бар'єрні [14–16], фізико-механічні [63, 13, 76], термічну стабільність [77, 78] і вогнестійкість [79–81]. Властивості залежать насамперед від таких факторів: розміру та співвідношення сторін наночастинок ММТ, ступеня дисперсії та орієнтації розшарованих наночастинок ММТ у полімері, а також взаємодії між відшарованими наночастинами ММТ і полімерною матрицею.

### Висновки.

Розглянуті в статті методи ексfolіації ММТ мають багато спільних вимог до модифікованої поверхні ОММТ та узгодження всіх умов процесу створення ексfolіюваного нанокомпозиту полімер/органоглина.

Так ексфолюція *in situ* потребує індивідуального підходу до кожного типу синтезу полімеру, вибору модифікатора, способу модифікації ММТ, підбору розчину (у випадку використання розчинника у синтезі). Так само ексфолюція в розчині (*solution exfoliation*) вимагає максимальної спорідненості між поверхнею ОММТ та розчинником і полімером відповідно. Отримання нанокompозитів полімер/органоглина методом ексфолюції в розплаві також вимагає максимальної спорідненості модифікованої поверхні та великого значення міжшарової відстані. Авторами обзору були розроблені методи модифікації ММТ функціональними ПАР [68–70] з полярними уретановими та реакційноздатними групами. За рахунок такої модифікації ОММТ вільно

ексфолює у полярному розчиннику та поєднується в розчині з полярним полімером/олігомером, утворюючи нанокompозит. Переваги синтезованих нами модифікаторів полягають не тільки у полярній природі та функціональних групах, а й у розташуванні реакційноздатних груп на кінці молекул, що робить їх доступними. З огляду на опрацьований літературний матеріал можна зазначити, що майбутні дослідження у цій галузі мають спиратися на ефективні методи розшарування та поглиблення розуміння механізмів ексфолюції. Для майбутніх досліджень пропонується використання ММТ, модифікованого функціональними органічними сполуками, для створення функціональних ієрархічних матеріалів.

## Література

1. Moon S.-Y, Kim J.-K., Nah C., Lee Y.-S. Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1,4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders. *European Polymer Journal*, 2004, **40**, no. 8 : 1615-1621. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.04.018>
2. Kiliaris P., Papaspyrides C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, no. 7 : 902-958. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>
3. Pavlidou S., Papaspyrides C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2008, **33**, no. 12 : 1119-1198. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>
4. Schmidt D., Shah D., Giannelis E. P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, **6**, no. 3 : 205-212. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00049-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00049-9)
5. Paul D. R. Robeson L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 2008, **49**, no. 15 : 3187-3204. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
6. Fu H. Yan C., Zhou W., Huang H. Preparation and characterization of a novel organic montmorillonite/fluorinated waterborne polyurethane nanocomposites: effect of OMMT. *Composites Science and Technology*, 2013, **85**: 65-72. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.05.018>
7. Delozier D. M., Orwoll R. A., Cahoon J. F., [et al.]. Preparation and characterization of polyimide/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 2002, **43**, no. 3 : 813-822. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00640-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00640-1)
8. Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**: 1539-1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
9. Alateyah, A.I., Dhakal, H.N., Zhang, Z.Y. Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates: a review. *Adv. Polym. Technol.*, 2013, **32**, no. 4: 1-36. <https://doi.org/10.1002/adv.21368>
10. Dianez I., Martinez I., Partal P. Synergistic effect of combined nanoparticles to elaborate exfoliated egg-white protein-based nanobiocomposites. *Composites Part B Engineering*, 2015, **88**: 36-43. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.10.034>
11. Zhou C.H., Keeling J. Fundamental and applied research on clay minerals: from climate and environment to nanotechnology. *Appl. Clay Sci.*, 2013, **74**, no. 1 : 3-9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.013>
12. Devi K.S.U., Ponnamma D., Causin V., Maria H.J., Thomas S. Enhanced morphology and mechanical characteristics of clay/styrene butadiene rubber nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 2015, **114**: 568-576. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.009>
13. Shameli K., Zakaria Z., Hara H., Ahmad M.B., Mohamad S.E., Nordin M.F.M., Iiwamoto K. Poly (lactic acid)/organoclay blend nanocomposites: structural, mechanical and microstructural properties. *Digest J. Nanomater. Biostruct.*, 2015, **10**, no. 1: 323-329.
14. Yang F., Mubarak C., Keiegel R., Kannan R.M. Supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) dispersion of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites: Structural, mechanical, thermal, and barrier properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, **134**, no. 18: 1-11. <https://doi.org/10.1002/app.44779>
15. Ammar A., Elzatahry A., Al-Maadeed M., Alenizi A.M., Huq A.F., Karim A. Nanoclay compatibilization of phase separated polysulfone/polyimide films for oxygen barrier. *Appl. Clay Sci.*, 2017, **137**: 123-134. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.012>
16. Bahreini Z., Heydari V., Namdari Z. Effects of nano-layered silicates on mechanical and chemical properties of acrylic-melamine automotive clear coat. *Pigm. Resin Technol.*, 2017, **46**, no. 5: 333-341. <https://doi.org/10.1108/PRT-07-2016-0077>
17. Nistor M.T., Vasile C. Influence of the nanoparticle type on the thermal decomposition of the green starch/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, **111**, no. 3: 1903-1919. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-0711-1>

- [/doi.org/10.1007/s10973-012-2731-6](https://doi.org/10.1007/s10973-012-2731-6)
18. *Ejder-Korucu M., Gurses A., Karaca S.* Poly (ethylene oxide)/clay nanocomposites: thermal and mechanical properties. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **378**: 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.159>
  19. *Jia F., Song S.* Exfoliation and characterization of layered silicate minerals: a review. *Surf. Rev. Lett.*, 2014, **21**, no. 2: 1-10. <https://doi.org/10.1142/S0218625X14300019>
  20. *Beyer G.* Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Plast Addit Compound*, 2002, **4**, no. 10: 22-27. [https://doi.org/10.1016/S1464-391X\(02\)80151-9](https://doi.org/10.1016/S1464-391X(02)80151-9)
  21. *Tarasevich Yu. I.* The structure and chemistry of the surface of layered silicates. - Kiev: Nauk. dumka, 1988: 248.
  22. *Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N.* Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2013, **340**, no. 6139: 1-18. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>
  23. *Huang T.K., Chiou J.Y., Wang Y.C., Hsieh K.H., Lin J.J.* Unusual exfoliation of layered silicate clays by non-aqueous amine diffusion mechanism. *J. Polym. Res.*, 2016, **23**, no. 8: 1-7. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1035-0>
  24. *Venugopal B.R., Sen S., Shivakumara C., Rajamathi M.* Delamination of surfactant intercalated smectites in alcohols: effect of chain length of the solvent. *Applied Clay Science*, 2006, **32**: 141-146. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.11.003>
  25. *Huang T.K., Chiou J.Y., Wang Y.C., Hsieh K.H., Lin J.J.* Unusual exfoliation of layered silicate clays by non-aqueous amine diffusion mechanism. *J. Polym. Res.*, 2016, **23**, no. 8: 1-7. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1035-0>
  26. *Santos K.S., Bischoff E., Liberman S.A., Oviedo M.A., Mauler R.S.* The effects of ultrasound on organoclay dispersion in the pp matrix. *Ultrason. Sonochem.*, 2011, **18**, no. 5: 997-1001. <https://doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2011.03.011>
  27. *Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N.* Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 2013, **340**, no. 6139: 1-18. <https://doi.org/10.1126/science.1226419>
  28. *Chaudhary D., Liu H.* Ultrasonic treatment and synthesis of sugar alcohol modified Na<sup>+</sup>-montmorillonite clay. *Ultrason. Sonochem.*, 2013, **20**, no. 1: 63-68. <https://doi.org/10.1016/j.ultrsonch.2012.08.003>
  29. *Martinez-Colunga J.G., Sanchez-Valdes S., Blanco-Cardenas A., Ramirez-Vargas E., Ramos-De Valle L.F., Benavides-Cantu R., Espinoza-Martinez A.B., Sanchez-Lopez S., Lafleur P.G., Karami S., Lozano-Ramirez T.* Dispersion and exfoliation of nanoclays in itaconic acid functionalized LDPE by ultrasound treatment. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **46260**: 1-10. <https://doi.org/10.1002/app.46260>
  30. *Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Najafi M., Salami-Kalajahi M.* Preparation of nanoclay-dispersed polystyrene nanofibers via atom transfer radical polymerization and electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **120**, no. 3: 1431-1438. <https://doi.org/10.1002/app.33119>
  31. *Gunning M.A., Geever L.M., Killion J.A., Lyons J.G., Chen B., Higginbotham C.L.* The effect of the mixing routes of biodegradable polylactic acid and polyhydroxybutyrate nanocomposites and compatibilised nanocomposites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 2014, **29**, no. 4: 538-557. <https://doi.org/10.1177/0892705714526912>
  32. *Lepoittevin B., Devalckenaere M., Pantoustier N., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jerome R., Dubois P.* Poly (ε-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer*, 2002, **43**, no. 14: 4017-4023. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00229-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00229-X)
  33. *Pokharel P., Choi S., Dai S.L.* The effect of hard segment length on the thermal and mechanical properties of polyurethane/graphene oxide nanocomposites. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, 2015, **69**: 168-177. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.11.010>
  34. *Atta A.M., Al-Lohedan H.A., Alothman Z.A., Tawfeek A.M., Abdel Ghafar A., Hamad N.A.* Effect of zeta potential of exfoliated amphiphilic montmorillonite nanogels on removal efficiencies of cationic dye water pollutant. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, **11**, no. 5: 3786-3802. <https://doi.org/10.20964/110379>
  35. *Behniafar H., Ahmadi-Khaneghah A., Yazdi M.* Enhanced heat stability and storage modulus in novel PTMO-intercalated clay platelets/PTMO-based polyurethane nanocomposites. *J. Polym. Res.*, 2016, **23**, no. 9: 1-10. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1097-z>
  36. *Wang X., Su Q., Shan J., Zheng J.* The effect of clay modification on the mechanical properties of poly (methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ suspension polymerization. *Polym. Compos.*, 2016, **37**, no. 6: 1705-1714. <https://doi.org/10.1002/pc.23343>
  37. *Zhuang G., Zhang H., Wu H., Zhang Z., Liao L.* Influence of the surfactants' nature on the structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids. *Appl. Clay Sci.*, 2017, **135**: 244-252. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.033>
  38. *Briesenick D., Bremser W.* Synthesis of polyamide-imide-montmorillonite-nanocomposites via new approach of in situ, polymerization and solvent casting. *Prog. Org. Coat.*, 2015, **82**: 26-32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.01.013>
  39. *Fu Y.-T., Heinz H.* Cleavage energy of alkylammonium-modified montmorillonite and relation to exfoliation in nanocomposites: influence of cation density, head group structure, and chain length. *Chem. Mater.*, 2010, **22**: 1595-1605. <https://doi.org/10.1021/cm902784r>
  40. *Beltran M.I., Benavente V., Marchante V., Dema H., Marcilla A.* Characterisation of montmorillonites simultaneously modified with an organic dye and an ammonium salt at different dye/salt ratios. Properties of

- these modified montmorillonites eva nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 2014, **97-98**: 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.001>
41. *Hojiyev R., Ulcay Y., Celik M.S., Carty W.M.* Effect of CEC coverage of hexadecyltributylphosphonium modified montmorillonite on polymer compatibility. *Appl. Clay Sci.*, 2017, **141**: 204-211. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.036>
42. *Fornes T.D., Yoon P.J., Hunter D.L., Keskkula H., Paul D.R.* Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*, 2002, **43**, no. 22: 5915-5933. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00400-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00400-7)
43. *Patro T.U., Khakhar D.V., Misra A.* Phosphonium-Based Layered Silicate-Poly (Ethylene Terephthalate) Nanocomposites: Stability, Thermal and Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, no. 3: 1720-1732. <https://doi.org/10.1002/app.29698>
44. *Mallakpoura S., Shahangia V.* Modification of clay with L-leucine and TiO<sub>2</sub> with silane coupling agent for preparation of poly (vinyl alcohol)/organo-nanoclay/modified TiO<sub>2</sub> nanocomposites film. *Designed Monomers and Polymers*, 2012, **15**, no. 3: 329-344. <https://doi.org/10.1163/156855511X615713>
45. *Zahra M., Zulfiqar S., Yavuz C.T., Kweon H.S., Sarwar M.I.* Conductive nanocomposite materials derived from SEBS-g-PPy and surface modified clay. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, **100**: 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.05.025>
46. *Huang Y.F., Wang P.C., Lee J.H., Lee J.Y., Liu H.J.* Crystallization and thermal properties of PLLA-PEG 600/clay nanocomposites. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 2015, **54**, no. 4: 433-439. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.935404>
47. *Ezquerro C. S., Ric G. I., Minana C. C., Bermejo J. S.* Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations. *Appl. Clay Sci.*, 2015, **111**: 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.022>
48. *Mousa M.H., Dong Y., Davies I.J.* Recent advances in bionanocomposites: Preparation, properties, and applications. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 2016, **65**, no. 5: 225-254. <https://doi.org/10.1080/00914037.2015.1103240>
49. *Zhu J., Morgan A. B., Lamelas F. J.* Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 3774-3854. <https://doi.org/10.1021/cm000984r>
50. *Chen Z., Huang. C., Liu S. [et al.]*. Synthesis, characterization and properties of clay-polyacrylate hybrid materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **75**: 796-801. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000207\)75:6<796::AID-APP8>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000207)75:6<796::AID-APP8>3.0.CO;2-#)
51. *Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., [et al.]*. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for v-amineacidby 1-caprolactam. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 1174-1182. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1174>
52. *Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., [et al.]*. Synthesis of nylon-6-clay hybrid. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**: 1189-1192. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1185>
53. *Vaia R. A., Jant K. D., Kramer E. J. [et al.]*. Microstructural evaluation of melt-intercalated polymer-organically modified layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.*, 1996, **8**: 628-672. <https://doi.org/10.1021/cm960102h>
54. *Gopakumar T. G., Lee J. A., Kontopoulou M.* Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 2002, **43**: 483-571. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00403-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00403-2)
55. *Vaia R. A., Giannelis E. P.* Lattice of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 1997, **30**: 7990-7998. <https://doi.org/10.1021/ma9514333>
56. *Shameli K., Bin Ahmad M., Abedini Khorramie S.A.E.I.D., Lotfi R., Zamanian A., Shabanzadeh P.* Synthesis of nickel doped cobalt ferrite in presence of SDS with different heat treatment by co-precipitation method. *Digest J. Nanomater. Biostruct.*, 2013, **8**, no. 3: 981-985.
57. *Sridhar R., Murthy H.N.N., Karthik B., Mahesh K.R.V., Krishna M., Ratna P.* Moisture diffusion through nanoclay/vinylester processed using twin-screw extrusion. *J. Vinyl and Additive Technol.*, 2014, **20**, no. 3: 152-159. <https://doi.org/10.1002/vnl.21367>
58. *Stratigaki M., Choudalakis G., Gotsis A.D.* Gas transport properties in waterborne polymer nanocomposite coatings containing organomodified clays. *J. Coat. Technol. Res.*, 2014, **11**, no. 6: 899-911. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9594-7>
59. *Duan Z., Ma J., Xue C., Deng F.* Effect of stearic acid/organic montmorillonite on EVA/SA/OMMT nanocomposite foams by melting blending. *Journal of Cellular Plastics*, 2014, **50**, no. 3: 263-277. <https://doi.org/10.1177/0021955X14525796>
60. *Panek G., Schleidt S., Mao Q., Woljenhauer M., Spiess H.W., Jeschke G.* Heterogeneity of the surfactant layer in organically modified silicates and polymer/layered silicate composites. *Macromolecules*, 2006, **39**: 2191-2200. <https://doi.org/10.1021/ma0527449>
61. *Junior J.P.C., Soares I.L., Luettmeyer L., Tavares M.I.B.* Preparation of highimpact polystyrene nanocomposites with organoclay by melt intercalation and characterization by low-field nuclear magnetic resonance. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2014, **77**, no. 3: 66-76. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.11.012>
62. *Devi K.S.U., Ponnamma D., Causin V., Maria H.J., Thomas S.* Enhanced morphology and mechanical characteristics of clay/styrene butadiene rubber nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 2015, **114**: 568-576. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.009>
63. *Ejder-Korucu M., Gurses A., Karaca S.* Poly (ethylene oxide)/clay nanocomposites: thermal and mechanical properties. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **378**: 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.159>



64. *Moreira J.F.M., Alves T.S., Barbosa R., De Carvalho E.M., Carvalho L.H.* Effect of cis-13-docosenamide in the properties of compatibilized polypropylene/clay nanocomposites. *Macromol. Symp.*, 2016, **367**, no. 1, 68-75. <https://doi.org/10.1002/masy.201600002>
65. *He S., Ji H., Li Y., Qia H., Li J.* Effect of clay modification on the structure and properties of sulfonated poly (ether ketone)/clay nanocomposites. *Polym. Compos.*, 2015, **37**, no. 9: 2632-2638. <https://doi.org/10.1002/pc.23457>
66. *Lei F., Yang S., Yang M., Li J., Guo S.* Exfoliation of organic montmorillonite in ipp free of compatibilizer through the multistage stretching extrusion. *Polym. Bull.*, 2014, **71**, no. 12: 3261-3273. <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1254-7>
67. *Abt T., Bou J.J., Sanchez-Soto M.* Isocyanate toughening of pCBT/organoclay nanocomposites with exfoliated structure and enhanced mechanical properties. *Express Polym Lett*, 2014, **8**, no. 12: 953-966. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.96>
68. *Savelyev Yuri, Gonchar Alexey, Travinskaya Tamara.* Montmorillonite Modified with Oligourethane Ammonium Chloride and Based Nanostructured Polymers. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, **1**, no. 4: 87-93. <https://doi.org/10.11648/j.nano.20130104.13>
69. *Yu. V. Savelyev, A.N. Gonchar, T.V. Travinskaya.* New montmorillonite modifier for creation of polyurethane acrylate/organoclay nanocomposites by in situ polymerization. *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research*, 2015, **2**, no. 2: 511-520.
70. *O.M. Gonchar.* Modification of the montmorillonite surface with oligourethane containing functional amino groups. *Chemistry, physics and surface technology*, 2019, **10**, no. 1: 87-93. <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.087>
71. *Osman A.F., Andriani Y., Edwards G.A., Schiller T.L., Jack K.S., Morrow I.C., Martin D.J.* Engineered nanofillers: impact on the morphology and properties of biomedical thermoplastic polyurethane nanocomposites. *RSC Adv.*, 2012, **2**, no. 24: 9151-9164. <https://doi.org/10.1039/c2ra21420b>
72. *Rooj S., Das A., Stuckelhuber K.W., Mukhopadhyay N., Bhattacharyya A.R., Jehnichen D., Heinrich G.* Pre-intercalation of long chain fatty acid in the interlayer space of layered silicates and preparation of montmorillonite/natural rubber nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 2012, **67-68**, no. 2: 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.03.005>
73. *Andriani Y., Morrow I.C., Taran E., Edwards G.A., Schiller T.L., Osman A.F., Martin D.J.* In vitro biostability of poly (dimethyl siloxane/hexamethylene oxide)-based polyurethane/layered silicate nanocomposites. *Acta Biomater.*, 2013, **9**: 8308-8317. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.05.021>
74. *Achaby M.E., Ennajih H., Arrakhiz F.Z., Kadib A.E., Bouhfid R., Essassi E., Qaiss A.* Modification of montmorillonite by novel geminal benzimidazolium surfactant and its use for the preparation of polymer organoclay nanocomposites. *Composites Part B Engineering*, 2013, **51**: 310-317. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.03.009>
75. *Osman A.F., Kalo H., Hassan M.S., Hong T.W., Azmi F.* Pre-dispersing of montmorillonite nanofiller: Impact on morphology and performance of melt compounded ethyl vinyl acetate nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, **133**, no. 11: 1-15. <https://doi.org/10.1002/app.43204>
76. *Asgari M., Abouelmagd A., Sundararaj U.* Silane functionalization of sodium montmorillonite nanoclay and its effect on rheological and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 2017, **146**: 439-448. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.035>
77. *Nistor M.T., Vasile C.* Influence of the nanoparticle type on the thermal decomposition of the green starch/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, **111**, no. 3: 1903-1919. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2731-6>
78. *Osman A.F., Alakrach A.M., Kalo H., Azmi W.N.W., Hashim F.* In vitro biostability and biocompatibility of ethyl vinyl acetate (EVA) nanocomposites for biomedical applications. *RSC Adv.*, 2015, **5**, no. 40: 31485-31495. <https://doi.org/10.1039/C4RA15116J>
79. *Chiou J.Y., Huang T.K., Hsieh K.H., Lin J.J.* Fine dispersion of phosphazeneamines and silicate platelets in epoxy nanocomposites and the synergistic fire-retarding effect. *J. Polym. Res.*, 2014, **21**, no. 6: 1-9. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0467-7>
80. *Wu H., Krifa M., Koo J.H.* Flame retardant polyamide 6/nanoclay/intumescent nanocomposite fibers through electrospinning. *Text. Res. J.*, 2014, **84**, no. 10: 1106-1118.
81. *Niroumand J.S., Peighambaroust S.J., Shenavar A.* Polystyrene-based composites and nanocomposites with reduced brominated-flame retardant. *Iran. Polym. J.*, 2016, **25**, no. 7: 607-614. <https://doi.org/10.1007/s13726-016-0451-7>

Надійшла до редакції 26 квітня 2019 р.

## **Эксфолиация монтмориллонита в полимерной матрице и ее влияние на свойства нанокompозитов**

*А. Н. Гончар, Ю.В. Савельев*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина, [lexgon@ukr.net](mailto:lexgon@ukr.net)

*Обзор посвящен последним достижениям в области создания полимерных нанокompозитов с модифицированным органическими соединениями монтмориллонитом (ММТ) в эксфолированном состоянии. При создании полимерных нанокompозитов типа полимер/органоглина необходимым условием является эксфолиация нанонаполнителя (ММТ) в полимерной матрице. Эксфолиация – это распад пакетов слоистого силиката ММТ на плоские наночастицы. Только хорошо расслоенный и эксфолированный в полимерной матрице ММТ может значительно улучшить свойства нанокompозитов, по сравнению с полимерной матрицей. Рассмотрены последние научные достижения в области эксфолиации ММТ, понимание механизмов отслаивания. Роль ультразвука и растворителя в диспергировании и расслаивании пластин ММТ. Эксфолиация ММТ для получения нанокompозита в основном достигается тремя способами: эксфолиацией в процессе синтеза (in situ), эксфолиацией в растворе (solution exfoliation) и в расплаве (melt exfoliation). Нанокompозиты полимер/органоглина демонстрируют улучшенные барьерные свойства, физико-механические свойства (прочность), термическую стабильность и огнестойкость. Обзор литературы свидетельствует о том, что будущие исследования в этой области должны опираться на методах эксфолиации и углубленного понимания ее механизмов. Для будущих исследований предлагается использование ММТ, модифицированного функциональными органическими соединениями, для создания функциональных иерархических материалов.*

**Ключевые слова:** эксфолиация, монтмориллонит, нанокompозит.

## **Exfoliation of Montmorillonite in polymer matrix and its influence on the nanocomposites properties**

*A. N. Gonchar, Yu. V. Savelyev*

Institute of macromolecular chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine, [lexgon@ukr.net](mailto:lexgon@ukr.net)

*This review is devoted to the latest achievements in the field of creating of exfoliated polymer nanocomposites with montmorillonite (MMT) modified organic compounds. The necessary condition, when creating exfoliated polymer nanocomposites of the polymer / organoclay type, is the exfoliation of the nanofiller (MMT) in the polymer matrix. Exfoliation is the decomposition of MMT layered silicate packets into flat nanoparticles. Only well-laminated and exfoliated in the polymer matrix MMT can significantly improve the properties of nanocomposites when compare with the polymer matrix. This review examines the latest scientific achievements in the field of MMT exfoliation, understanding of the flaking off mechanisms of exfoliation, the influence of ultrasound and solvent on dispersion and delamination of MMT plates. Exfoliation of MMT for nanocomposite creation is mainly achieved in three ways: by exfoliation during the synthesis (in situ), by exfoliation in solution (solution exfoliation) and in the melt (melt exfoliation). Polymer / organoclay nanocomposites exhibit improved barrier properties, physic- mechanical properties (strength), thermal stability and fire resistance. A review of the literature suggests that future work in this area should continue on the basis of delaminating methods and an in-depth understanding of the exfoliation mechanisms. For future research, to create functional hierarchical materials, the use of MMT modified with functional organic compounds is proposed.*

**Keywords:** exfoliation, montmorillonite, nanocomposite.