



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.245>
УДК 678.686 : 547.491.8 : 539.2

О.М. ГОНЧАР,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
e-mail: lexgon@ukr.net

ORCID: 0000-0001-8356-9283

Ю.В. САВЕЛЬЄВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,
ORCID: 0000-0003-3356-9087

МОДИФІКАЦІЯ МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛЯРНИХ ПОЛІМЕРІВ

Огляд охоплює майже всі відомі категорії сполук, які використовують при модифікації монтморилоніту (ММТ) при отриманні наноккомпозитів на основі полярних полімерів. Зокрема органічні модифікатори, такі як четвертинні іони амонію й фосфонію, амінокислоти, а також інші органічні сполуки. Особливо широко подані в літературі наноккомпозити на основі епоксидних смол. Ці матеріали використовують як зручні матриці для дисперсії ММТ протягом багатьох років завдяки перевагам властивостей отриманих полімерних наноккомпозитів, таким як механічна міцність, негорючість і термостабільність.

Ключові слова: органічні модифікатори, монтморилоніт, наноккомпозит.

Вступ

Щоб досягти кращих властивостей матеріалу на основі полімерів і ММТ, модифікують поверхню природного ММТ. Модифікація поверхні ММТ набула великого значення протягом останніх років у зв'язку з їх використанням при виробництві полімерних наноккомпозитів [1], які набувають кращих властивостей матеріалу порівняно з первинними полімерами. Модифікація поверхні ММТ деякими органічними поверхнево-активними речовинами (ПАР) необхідна для підвищення сумісності полімеру з мінералом [2]. Краща сумісність полімерної матриці з наповнювачем може сприяти підвищенню показників фізичних властивостей. ММТ має шарувату структуру, що містить невеликі інтеркалярні катіони, які

легко замінюються органічними катіонами (рисунок). Загальними модифікаторами, що використовуються для органічної модифікації ММТ, є четвертинні катіони амонію [3], четвертинні катіони фосфонію [4], діаміни [5], а також амінокислоти [6]. Основною проблемою після модифікації поверхні ММТ є збереження термічної стабільності, особливо при роботі з технікою компаундування розплаву для синтезу полімерних матеріалів.

Органічні довголанцюгові ПАР можуть привести до органічної модифікації ММТ шляхом іонного обміну на поверхні з інтеркаляцією у міжшаровий простір відповідно. Природа іонно-координаційних зв'язків між ММТ і ПАР зумовлює їх деградацію під впливом високих температур [7]. Проте декілька досліджень показали, що термічна стабільність

Цитування: Гончар О.М., Савельєв Ю.В. Модифікація монтморилоніту для отримання наноккомпозитів на основі полярних полімерів. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 4. С. 245—254. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.245>

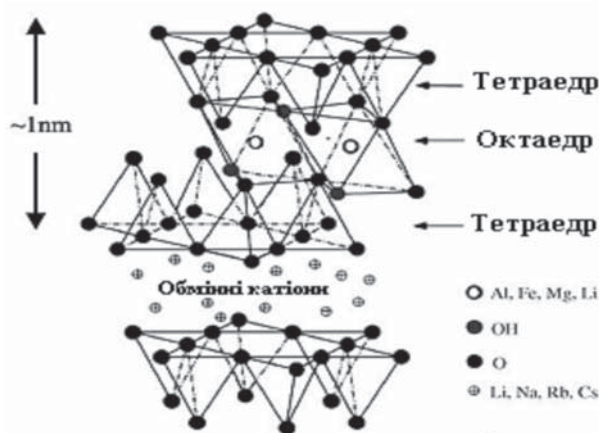


Рисунок. Структура шарів ММТ

ММТ, модифікованого фосфонієвими катіоноактивними ПАР, була кращою, ніж у разі амонієвих ПАР [8, 9]. У природного ММТ висока ємність катіонного обміну, що робить його ідеальним для модифікації поверхні [10]. Такі органомодифіковані наноглини диспергуються в полімерній матриці, де вони діють як армуючий агент, покращуючи властивості отриманих нанокompозитів. Іноді звичайні катіони алкіламонію не забезпечують достатню сумісність із полімером. У разі полярних полімерів, таких як поліуретани та поліепоксиди, не відбувається ексfolіації. Це пояснюється відсутністю будь-якої позитивної взаємодії між наповнювачем і полярними матрицями. Сумісність модифікованого катіонами алкіламонію ММТ із полярними полімерами зумовлене великою відстанню між базальними площинами наповнювача, що спричиняє його розшарування під час зсуву в розплаві полімеру. Досягнення такої дуже великої відстані між базальними площинами за допомогою загальнодоступних модифікаторів поверхні також досить складне завдання [11]. Для його вирішення необхідно застосовувати певні методи або спеціальні модифікатори поверхні, які можуть сприяти підвищенню концентрації органічних катіонів у прошарках глини, досягаючи, таким чином, більшої відстані між базальними площинами за рахунок зменшення сил тяжіння [12]. З цієї метою або вводять модифікатори поверхні з довгим ланцюгом, або проводять деякі реакції полімеризації на поверхні наповнювача для прищеплення полімерних ланцюгів.

Серед полярних полімерних матриць при виробництві нанокompозитів із ММТ найчастіше використовують епоксидні смоли. Протягом останніх десятиліть вони набули величезного значення завдяки своїм гарним механічним, термічним і хімічним властивостям [13, 14]. Епоксидні смоли, зміцнені наночастинками ММТ, використовували в багатьох галузях, зокрема в електроніці, а також при виготовленні клеїв і покриттів завдяки можливості покращення деяких властивостей композитів, таких як жорсткість, міцність, вогнестійкість, стабільність розмірів, навіть за низького вмісту нанонаповнювача [15]. ММТ модифікований за допомогою різних катіонних ПАР, був диспергований в епоксидних смолах і надав бажаних властивостей нанокompозитам. У зв'язку з цим автори [16] досліджували властивості епоксидно-монтморилонітових нанокompозитів, модифікованих алкіламонієвими ПАР. Встановлено, що частинки ММТ розмірами від приблизно 1 до 100 нм можуть бути успішно введені в епоксидну матрицю при виробництві нанокompозитів з покращеними властивостями.

Монтморилоніт, модифікований алкіламонієвими ПАР

З появою досліджень, з модифікації ММТ використовували різні шляхи модифікації шаруватих силікатів [17]. Однак найзручніший і прямий шлях модифікації ММТ – метод катіонного обміну. Початкове виробництво модифікованих ММТ було розроблено в 1990-х роках із використанням четвертинних алкіламонієвих солей [3]. Ці катіони алкіламонію в шаруватій силікатній структурі ММТ, завдяки абсорбуванню молекул органічних розчинників, забезпечували набрякання та ексfolіацію у відповідних органічних середовищах. Було використано кілька типів катіонів алкіламонію різної структури та довжини алкільного ланцюга, які досі застосовуються на практиці для органічної модифікації. Так ММТ, модифікований алкіламонієвими катіонами з алкільним вуглецевим ланцюгом довжиною до восьми атомів вуглецю, вводили в епоксидну смолу. Автори [18] досліджували вплив міжфазної поверхні на зміцнювальні властивості нанокompозитів полімер/органоглина. Також ММТ модифікували стеариламіном за допомогою реакції

катіонного обміну для підвищення сумісності з поліпропіленом (ПП) [19]. ММТ, модифікований стеариламіном, успішно диспергували в полімерній матриці за допомогою екструзії в розплаві. Отримані нанокомпозити показали значне зростання значення модулів пружності порівняно з чистим ПП. Як модифікатори також використовували катіони четвертинного амонію, такі як оліго(оксипропілен)діетилметиламоній хлорид і метилтриоктиламоній хлорид. Ці модифіковані ММТ диспергували полімеризацією *in situ* для отримання нанокомпозитів на основі поліметилметакрилату (ПММА) [20].

При модифікації натрієвої форми ММТ (Na-ММТ) використовували катіон октадециламонію для отримання полілактидних нанокомпозитів за допомогою екструзії розплаву. Нанокомпозит полілактид/ММТ силікат показав покращення властивостей матеріалу як у твердому, так і в розплавленому стані порівняно з чистою полімерною матрицею [21]. Комерційно доступний, модифікований іонами октадециламонію ММТ, вводили у високофункціональні епоксидні смоли [22]. Комерційно доступний, модифікований іонами стеариламонію ММТ, використовували для отримання нанокомпозитів на основі нейлону 6 за допомогою екструдювання розплаву. Отримані нанокомпозити показали високі значення міцності, модуля пружності і температури теплової деформації порівняно з чистим нейлоном 6 [23]. Природний ММТ, модифікований біс(2-гідроксіетил) четвертинною амонієвою сіллю, вводили в епоксидний полімер, який отвердівали аміном [24]. Для отримання нанокомпозитів з кращими вогнезахисними властивостями порівняно з первинним полімером Na-ММТ, модифікований іоном четвертинного амонію з формулою $[C_4H_9N^+(CH_2CH_2OH)_3Br]$, вводили в бутадієновий каучук [25].

Для модифікації ММТ використовували також тетрабутиламоній хлорид, N-ацетил-N,N,N-триметиламоній бромід і гексадецилтриметиламоній хлорид. Досліджували сумісний вплив ультразвуку на адсорбцію фенолу модифікованою поверхнею [26]. ММТ, модифікований четвертинним алкіламонієм з довгим ланцюгом, диспергували в триблок-кополімерній матриці стирол-(етилен-

бутилен)-стирол для дослідження морфологічних, механічних і термомеханічних властивостей отриманого нанокомпозиту [27]. Ряд четвертинних алкіламонієвих солей, зокрема тетраметиламоній бромід, гексадецилтриметил амоній бромід, бензилтриетиламоній бромід, октадецилтриметиламоній бромід і додецилтриметиламоній бромід були використані для органічної модифікації Na-ММТ. Уведення цих органічних в епоксидні суміші показало хороші армуючі властивості модифікованого ММТ для епоксидних матеріалів [28]. Для модифікації бразильського ММТ зі штату Параїба (північна Бразилія) використовували шість різних типів солей четвертинного амонію. Хлорид діестарилдиметиламонію (ДЕДМА), хлорид діалкілдиметиламонію (ДАДМА), хлорид диталлоалкілдиметиламонію (ДТАДМА), хлорид гексадецилтриметиламонію (ГДТМА), хлорид алквілдиметилбензиламонію (АДМБА) і хлорид феталкілдиметилгідроксіетиламонію (ФАДМГЕА).

Ці органомодифіковані ММТ диспергували в поліолефінових системах методом екструзії розплаву для вивчення механічних і термічних властивостей отриманих нанокомпозитів [29]. Na-ММТ модифікували катіонами четвертинного амонію, такими як диметилметилбензиллоктадецил (ДМБОД), метилгідроксіетиллоктадецил (МГЕОД), диметилдіоктадецил (ДМДОД) і триметиллоктадецил (ТМОД) реакцією катіонного обміну. Ці органомодифіковані наноглини вводили в полілактид і досліджували морфологію отриманих наногібридів [30]. Особливий тип катіонів четвертинного амонію, що містять іони імідазолію, такі як 1-метил-3-(4-вінілбензил) імідазолій хлорид, 1-додецил-3-(4-вінілбензил) імідазолій хлорид і 1-гексил-3-(4-вінілбензил) імідазолій хлорид використовували для модифікації ММТ, які успішно диспергували в матриці полістиролу полімеризацією *in situ*. Нанокомпозити полістирол/органоглина показали кращу термічну стабільність порівняно з чистим полістиролом [31]. Комерційно доступний модифікований ММТ «Cloisite» автори [32] використали для приготування нанокомпозитів на основі термопластичного поліуретану та дослідили їхні морфологічні, термічні, хімічні й фізичні властивості.

Монтморилоніт, модифікований алкілфосфонієвими ПАР

У літературі мало досліджень із застосування четвертинних фосфонієвих ПАР порівняно з четвертинними амонієвими ПАР. Менша зацікавленість дослідників фосфонієвими ПАР зумовлена низькою стабільністю за різних умов і складними методами синтезу [33]. Тим не менш, катіони фосфонію є успішними аналогами катіонів алкіламонію, при необхідності обробки полімерів за підвищеної температури [34]. Це пов'язано з тим, що термічна стабільність ММТ, модифікованих фосфонієвими ПАР, вища, ніж у разі амонієвих [8, 9]. Крім того, солі фосфонію мають здатність вступати в реакції широкого спектра. Як наслідок, вони поведуться по-різному щодо своїх амонієвих аналогів через більшу стеричність атома фосфору в фосфонієвих солях порівняно з азотом іона амонію. Крім того, його низько розташовані *d*-орбітали беруть участь у процесах утворення та розривання нових хімічних зв'язків [35]. Ці фосфонієві ПАР в основному складаються як з коротких алкільних ланцюгів, іноді бензольних кілець, так і часто довгого алкільного ланцюга [36]. ММТ, модифіковані фосфонієвими ПАР, показали порівняно вищу термічну стабільність, ніж модифіковані амонієвими ПАР. Крім того, дослідженнями встановлено, що ці фосфонієві сполуки підвищують вогнестійкість отриманих наноккомпозитів [37]. Тетраоктилфосфоній бромід і бензилтрифенілфосфоній хлорид використовували для модифікації ММТ за допомогою типової реакції іонного обміну. Такі органомодифіковані ММТ були використані для отримання наноккомпозитів на основі поліаміду 6,6 і досліджені їхні термічні та механічні властивості [38]. Катіон гексадецилтрибутилфосфонію також використовували для модифікації ММТ. Модифікований четвертинним фосфонієм ММТ успішно диспергували в полімерній матриці полібутиленсукцинату за допомогою технології інтеркаляції в розплав для отримання полімерних наноккомпозитів. Досліджено структуру, властивості матеріалу, реологічну структуру розплаву та здатність до біодеградації [39]. Модифікований гексадецилтрифенілфосфоній бромідом ММТ використовували для отримання полімерних наноккомпозитів полістирол-акрилонітрил шляхом екструзії розплаву

в двошнековому екструдері. Досліджували термічні та механічні властивості отриманих наноккомпозитів [40]. Децилтрифенілфосфоній бромід і гексадецилтрифенілфосфоній бромід використовували для модифікації ММТ при створенні полімерних наноккомпозитів на основі полібутилентерефталату інтеркаляцією в розплав. Термічні властивості таких композитів вивчали методом термогравіметричного аналізу (ТГА), а механічні – диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) [41]. Тригексилтетрадецилфосфоній хлорид і тетраоктилфосфоній бромід були використані для модифікації ММТ за допомогою нового процесу за наявності рідкого надкритичного діоксиду вуглецю (CO_2). Ці органомодифіковані наноглини вводили в матрицю поліаміду 6 для того, щоб дослідити морфологічні та вогнезахисні властивості отриманих наноккомпозитів [42]. Для модифікації ММТ октадецилтрифенілфосфонієвою сіллю замість звичайної реакції катіонного обміну використовували рідини надкритичного CO_2 . Порівнювали властивості модифікованих катіонами фосфонію ММТ методом катіонного обміну та модифікованих за допомогою надкритичного CO_2 [43]. Також ММТ модифікували четвертинними амонієвими катіонами тетрафенілфосфонію хлориду за типовою реакцією іонного обміну. Проаналізовано термостійкість органоглин, модифікованих різними поверхнево-активними речовинами [44]. Четвертинна фосфонієва сіль трибутилгексадецилфосфоній бромід також була використана для модифікації ММТ. Органомодифікований таким модифікатором ММТ використовували в синтезі наноккомпозитів на основі поліпропілену з прищепленим малеїновим ангідридом. Механічні властивості отриманих полімерних наноккомпозитів були кращими порівняно з такими первинних полімерів [45]. Четвертинні фосфонієві солі (1,3-діоксолан-2-ілметил)трифенілфосфонію бромід і додецилтрифенілфосфоній бромід використовували для модифікації ММТ реакцією катіонного обміну. Модифікований вказаними сполуками ММТ був введений в полімерну матрицю поліаміду 6. Вивчали вогнезахисні властивості створених таким чином наноккомпозитів у порівнянні з первинними полімерами [46]. Для модифікації ММТ автори [47] використовували оксиліленбіс

(трифенілфосфонію бромід). Властивості отриманого таким чином модифікованого ММТ досліджували методами ТГА, рентгенівської дифракції, інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є і сканувальної електронної мікроскопії.

Монтморилоніт, модифікований амінокислотами

Завдяки інтенсивним дослідженням впливу людини на навколишнє середовище вчені відпрацьовували численні способи виробництва нових екологічно чистих матеріалів. Способи використання позитивно заряджених амінокислот, таких як біо-ПАР, для модифікації ММТ виявились дуже успішними при отриманні біодеградабельних полімерів. Вони схожі на звичайні ПАР із катіонами алкіламонію, але амінокислотні біосурфактанти мають важливі переваги щодо здатності до біологічного розкладання та низької токсичності порівняно зі звичайними ПАР [48]. Так синтетичну ω -амінододеканову кислоту використовували при модифікації ММТ для введення в полімерну матрицю поліаміду 12. Метою виробництва таких нанокмполімерів було вивчення їх морфології та дослідження участі наноаповнювача під час процесів деформації [49]. Для модифікації Na-ММТ використовували три різні неприродні амінокислоти: 2-амінопімелінову, 5-аміновалеріанову та DL-2-амінокаприлову. Метою модифікації була розробка інтеркальованої глинистої структури, яку можна було б використовувати як кістковий біоматеріал [50]. Наноглину «Cloisite» модифікували природною амінокислотою L-метіонін за допомогою типової іонообмінної реакції. Органомодифікований «Cloisite» використовували при виготовленні нанокмполімерних плівок на основі полі(вінілового спирту) методом лиття з розчину та дослідили їхні термічні та оптичні властивості [51]. Аналогічно амінокислоту L-ізолейцин використовували при модифікації наноглини «Cloisite» для диспергування в полімерній матриці полі(вінілового спирту) методом лиття з розчину. Нанокмполімерні плівки були виготовлені з метою дослідження їх біодеградації [52]. Також 5-аміновалеріанову кислоту використовували як органічний модифікатор для Na-ММТ. Модифікована наноглина була використана для мінералізації гідроксиапатиту. Цей мінерал взаємодіє з отриманим

органічно модифікованим ММТ через аміновалеріанову кислоту. Дослідження забезпечило основу для вибору біоматеріалів, які використовуються в тканинній інженерії [53].

Монтморилоніт, модифікований іншими типами органічних сполук

Крім вищезгаданих типових органічних ПАР є деякі інші органічні сполуки, що використовуються для модифікації поверхні ММТ. Одним із класів таких нетипових ПАР є неіонні ПАР [54]. В основному це етоксилати спирту з лінійним ланцюгом із такими властивостями як низька токсичність і здатність до біологічного розкладання, які зазвичай використовуються як миючі засоби та для рекультивациі забруднених ґрунтів. ММТ, модифіковані цими неіонними ПАР, мають кращу хімічну стабільність і вищу адсорбційну здатність [55, 56]. Так Na-ММТ модифікували метаніловим жовтим барвником (*n*-феніламіно-азобензол-3-бензолсульфонат натрію) для вивчення кінетики адсорбції та інтеркаляції. Барвник метаніл легко заміщав катіони натрію в прошарках, збільшуючи базальну відстань [57]. Ще один цікавий спосіб модифікації шаруватих силікатів – використання краунетерів. Na-ММТ і K-ММТ органомодифікували та вводили в полістирольну матрицю шляхом полімеризації *in situ* для отримання полімерних нанокмполімерів. Органічна модифікація наноглин краунетерами призвела до збільшення базальної відстані з 1,5 до 1,9 нм [58]. Термостабільну катіонну поверхнево-активну сіль імадазолію використовували для органічної модифікації ММТ, який диспергували в полістиролі для отримання полімерних нанокмполімерів з кращою термічною стабільністю, ніж при використанні звичайного модифікованого алкіламонієм ММТ [59]. Про подібну органічну модифікацію ММТ також повідомили автори роботи [60]. Гетероциклічний 2-амінопіримідин використали для органічного модифікування ММТ. Сполука була добре інтеркальована у ММТ шляхом збільшення базального інтервалу між прошарками [61]. Малейновий ангідрид і пентаеритрит використовували як органічні модифікатори для ММТ при отриманні нанокмполімерів на основі поліетилентерфталату. Базальна відстань ММТ при цьому не збільшувалась [62]. Незворотну реакцію катіонного обміну проводили обробкою ММТ

основним метиленовим синім. Катіони метиленового синього добре адсорбувалися та успішно замінювали неорганічні катіони [63]. Також (3-амінопропіл)-триетоксисилан був використаний для модифікації ММТ. Прищеплення силанового модифікатора привело до збільшення базальної відстані з 1,45 до 1,77 нм, що підтверджує його інтеркаляцію всередині шаруватих силікатних галерей. Хоча розташування силанового модифікатора в обох шарах наноглини було різним. Це міжшарове розміщення силанового модифікатора має велике значення при синтезі нанокомпозитів полімер/глина та покращує їхні властивості [64]. Шляхом модифікації органічними сполуками, такими як γ -метакрилоксипропілдиметилметоксисилан і триметоксисилан, отриманий органомодифікований ММТ. Молекули силану були ковалентно приєднані до гідроксильних груп наноглини. Докази модифікації поверхні були підтверджені FTIR-аналізом зразків [65]. Для органічної модифікації ММТ автори [66] використовували різні галоїдні солі аніліну. Катіони аніліну замінили іони натрію в міжшарових галереях, що привело до збільшення базальної відстані до 2,47 нм для фтористих і йодидних ПАР і до 1,48 нм для бромідних і

йодидних ПАР. Гідрофобний і нейтральний барвник Nile Red адсорбувався на поверхні ММТ у формі диска. Таку органомодифіковану наноглину можна використовувати як оптичні зонди для доставки ліків у разі візуалізації терапії пухлин [67].

Висновки

Розглянуті в статті методи модифікації поверхні ММТ органічними модифікаторами є потужним інструментом для виробництва полімерних нанокомпозитних матеріалів на основі полярних полімерів. Амінна модифікація ММТ уможливила формування високо-ефективних матеріалів, зокрема епоксидних/ММТ. Ці нанокомпозити проявили надзвичайні властивості матеріалу порівняно з первинними полімерами, і тому їх можна використовувати як альтернативу звичайним, таким як сталь і дерево, матеріалам, знижуючи вартість і вагу виробів. Нанокомпозити на основі полярних полімерів посідають важливе місце серед усіх полімерних нанокомпозитів як сучасні матеріали, що використовуються в аерокосмічній, автомобільній та електротехнічній галузях промисловості.

REFERENCES

1. 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. Engineer.* 2015, **54**: 433–439. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.935404>.
2. Esteki B., Garmabi H., Saeb M. R., Hoffmann T. The crystallinity behavior of polyethylene/clay nanocomposites under the influence of water-assisted melt blending. *Polym. -Plast. Technol. Engineer.* 2013, **52**: 1626–1636. <https://doi.org/10.1080/03602559.2013.832853>.
3. Gul S., Kausar A. and Muhammad B. Research Progress on Properties and Applications of Polymer/Clay Nanocomposite. *Polym. -Plast. Technol. Engineer.* 2015. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098699>.
4. Fan Y., Lu Y. C., Lu Y., Zhang X., Lou J., Tang C., Shinozaki D.M. Orientation effect of clay platelets in transfer molded polymer nanocomposites. *Polym. -Plast. Technol. Engineer.* 2013, **52**: 964–973. <https://doi.org/10.1080/03602559.2013.763369>.
5. Pircheraghi G., Nazockdast H., Salehi M. The Effects of Chemical Bonding of Nanoclay Surface Modifier and Compatibilizer on Microstructure Development and Rheological Properties of PP/PP-g-MA/Diamine Modified Nanoclay. *Polym.-Plast. Technol. Engineer.* 2011, **50**: 1109–1117. <https://doi.org/10.1080/03602559.2011.566243>.
6. Liu C., Tang T., Wang D., Huang B. In Situ Ethylene Homopolymerization and Copolymerization Catalyzed by Zirconocene Catalysts Entrapped inside Functionalized Montmorillonite. *J. Polym. Sci.* 2003, **41**: 2187–2196. <https://doi.org/10.1002/pola.10764>.
7. Wu J., Lerner M. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from Nanomontmorillonite and polyethers. *Chem. Mater.* 1993, **5**: 835–838. <https://doi.org/10.1021/cm00030a019>.
8. Abdallah W., Yilmazer U. Novel thermally stable organo-montmorillonites from phosphonium and imidazolium surfactants. *Thermochim. Acta.* 2011, **525**: 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.07.028>.
9. Mittal V. Modification of montmorillonites with thermally stable phosphonium cations and comparison with

- alkylammonium montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* 2012, **56**: 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.029>.
10. *Ezquerro C.S., Ric G.I.* 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>.
 11. *Zhu T. T., Zhou C. H., Kabwe F. B., Wu Q. Q., Li C. S., Zhang J.R.* Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 2019, **169** : 48–66. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.006>.
 12. *Acisli O., Karaca S., & Gurses A.* Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (mt) from aqueous solutions. *Applied Clay Science* 2017, **142**: 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.009>.
 13. *Abenojar J., Martínez M.A., Pantoja M., Velasco F., Del Real J.C.* Epoxy composite reinforced with nano and micro SiC particles: curing kinetics and mechanical properties, *J. Adhes.* 2012, **88**: 418–434. <https://doi.org/10.1080/00218464.2012.660396>.
 14. *Kadlec P., Polansky R.* Influence of Surface Modification of Montmorillonite on Dielectric Properties of Epoxy-based Composites. *Prog. of the 2020 3RD IEEE International Conference on Dielectrics (ICD 2020)*, 2020: 249–252. <https://doi.org/10.1109/ICD46958.2020.9341969>.
 15. *Brown J.M., Curliss D., Vaia R.A.* Thermoset-layered silicate nanocomposites. quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies. *Chem. Mater.* 2000, **12**: 3376–3384. <https://doi.org/10.1021/cm000477+>.
 16. *Xidas P.I., Triantafyllidis K.S.* Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy–clay nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 2010, **46**: 404–417. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.11.004>.
 17. *Bergaya F., Lagaly G.* Surface modification of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 2001, **19**: 1–3. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00063-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00063-1).
 18. *Shi H., Lan T., Pinnavaia T.* Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymer-Organoclay Nanocomposites. *Chem. Mater.* 1996, **8**: 1584–1587. <https://doi.org/10.1021/cm960227m>.
 19. *Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A.* Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene–Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride-Modified Polypropylene Oligomer. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**: 87–92. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980103\)67:1<87::AID-APP10>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980103)67:1<87::AID-APP10>3.0.CO;2-2).
 20. *Okamoto M., Morita S.* Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and Clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization. *Polymer.* 2000, **41**: 3887–3890. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00655-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00655-2).
 21. *Ray S., Maiti P., Okamoto M.* New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. Preparation, Characterization, and Properties. *Macromolecules.* 2002, **35**: 3104–3110. <https://doi.org/10.1021/ma011613e>.
 22. *Becker O., Varley R., Simon G.* Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins. *Polymer.* 2002, **43**: 4365–4373. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00269-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00269-0).
 23. *Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., Sato N.* Nylon 6/Na– montmorillonite nanocomposites prepared by compounding Nylon 6 with Na–montmorillonite slurry. *Polymer.* 2003, **44**: 2933–2937. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00215-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00215-5).
 24. *Miyagawa H., Rich M., Drzal L.* Amine-Cured Epoxy/Clay Nanocomposites. Processing and Chemical Characterization. *J. Polym. Sci.* 2004, **42**: 4384–4390. <https://doi.org/10.1002/polb.20288>.
 25. *Zhang H., Wang Y.* Study on Flammability of Montmorillonite/Styrene- Butadiene Rubber (SBR) Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **97**: 844–849. <https://doi.org/10.1002/app.21797>
 26. *Sonawane S.; Chaudhari P.* Combined effect of ultrasound and nanoclay on adsorption of phenol. *Ultrasonics Sonochemistry.* 2008, **15**: 1033–1037. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.03.006>.
 27. *Ganguly A., Bhowmick A.K.* Effect of polar modification on morphology and properties of styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene triblock copolymer and its montmorillonite clay-based nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 2009, **44**: 903–918. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3183-z>.
 28. *Nakas G.I., Kaynak C.* Use of Different Alkylammonium Salts in Clay Surface Modification for Epoxy-Based Nanocomposites. *Polym. Compos.* 2009: 357–363. <https://doi.org/10.1002/pc.20667>.
 29. *Delbem M.F., Valera T.S.* Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. *Quim. Nova.* 2010, **33**: 309–315. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200015>.
 30. *Fujimori A., Kusaka J., Nomura R.* Formation and Structure of Organized Molecular Films for Organo-Modified Montmorillonite and Mixed Monolayer Behavior With Poly(L-lactide). *Polym. Engineer. Sci.* 2011: 1099–1107. <https://doi.org/10.1002/pen.21912>.
 31. *Pucci A., Liuzzo V.* Polymerizable ionic liquids for the preparation of polystyrene/clay composites. *Polym. Int.* 2012, **61**: 426–433. <https://doi.org/10.1002/pi.4146>.

32. *Ornaghi F.G., Pistor V.* Thermoplastic polyurethane synthesis with modified montmorillonite prepared by torque rheometry: Investigation of morphological, thermal, chemical, and physical properties. *Appl. Polym. Sci.* 2015: 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.42640>.
33. *Jaeger D.A., Zelenin A.K.* Alkyltris(hydroxymethyl)phosphonium Halide Surfactants. *Langmuir.* 2001, **17**: 2545–2547. <https://doi.org/10.1021/la001543p>.
34. *Abdelmoaty A.S., Hanna A.* Modification of montmorillonite and its effect on the thermal stability of PP/APP. *INDIAN JOURNAL OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, 2022, **29**, no. 2: 149–156.
35. *Xie W., Xie R., Pan W., Hunter D., Koene B., Tan L., Vaia R. J.* Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites. *Chem. Mater.* 2002, **14**: 4837–4845. <https://doi.org/10.1021/cm020705v>.
36. *Abdallah W., Yilmazer U.* Polyamide 6 Nanocomposites Based on Organoclays Treated with Thermally Stable Phosphonium Salts. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, **127**: 772–783. <https://doi.org/10.1002/app.37788>.
37. *Calderon J. U., Lennox B., Kamal M. R.* Thermally stable phosphonium montmorillonite organoclays. *Appl. Clay Sci.* 2008, **40**: 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.08.004>.
38. *Okamoto K., Ray S., Okamoto M.* New Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites Effect of Organically Modified Layered Silicates on Structure, Properties, Melt Rheology, and Biodegradability. *J. Polymer Sci.* 2003, **41**: 3160–3172. <https://doi.org/10.1002/polb.10708>.
39. *Cai Y., Hu Y.* Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Poly (Styrene- Acrylonitrile) (SAN)/Clay Nanocomposites from Organic-Modified Montmorillonite. *Polym.-Plast. Technol. Engineer.* 2007, **46**: 541–548. <https://doi.org/10.1080/03602550701298655>.
40. *Jitendra N., Vikrant S.* Study on thermal and mechanical properties of PBT/clay nanocomposites. *J. Polym. Mater.* 2008, **25**: 1–14.
41. *Naveau E., Calberg C.* Supercritical CO₂ as an efficient medium for layered silicate organomodification: Preparation of thermally stable organoclays and dispersion in polyamide 6. *Polymer.* 2009, **50**: 1438–1446. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.01.040>.
42. *Makhoukhi B., Didi M.A.* Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media. *Appl. Clay Science.* 2010, **50**: 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.026>.
43. *Livi S., Duchet-Rumeau J., Gérard J.* Supercritical CO₂-ionic liquid mixtures for modification of organoclays. *J. Coll. Interfac. Sci.* 2011, **353**: 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.049>.
44. *Mittal V.* Modification of montmorillonites with thermally stable phosphonium cations and comparison with alkylammonium montmorillonites. *Appl. Clay Science.* 2012, **56**: 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.029>.
45. *Seyidoglu T., Yilmazer U.* Production of Modified Clays and Their Use in Polypropylene-Based Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013: 1257–1267. <https://doi.org/10.1002/app.37757>.
46. *Zhang R., Hong S.M., Koo C.M.* Flame Retardancy and Mechanical Properties of Polyamide 6 with Melamine Polyphosphate and Ionic Liquid Surfactant-Treated Montmorillonite. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014: 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.40648>.
47. *Ezquerro C.S., Ric G.I., Miñana C.* Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations. *Appl. Clay Science.* 2015, **111**: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.022>.
48. *Mallakpour S., Dinari M.* Synthesis and Properties of Biodegradable Poly(vinylalcohol)/Organo-nanoclay Bionanocomposites. *J. Polym. Environ.* 2012, **20**: 732–740. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0432-7>.
49. *Kima G.-M., Leeb D.-H., Hoffmann B.* Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites. *Polymer* 2001, **42**: 1095–1100. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00468-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00468-7).
50. *Katti K.S., Ambre A., Peterka N.* Use of unnatural amino acids for design of novel organomodified clays as components of nanocomposite biomaterials. *Phil. Trans. R. Soc.* 2010, **368**: 1963–1980. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0008>.
51. *Mallakpour S., Dinari M.* Biomodification of Cloisite Na1 with L-Methionine Amino Acid and Preparation of Poly(vinyl alcohol)/Organoclay Nanocomposite Films. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, **124**: 4322–4330. <https://doi.org/10.1002/app.35540>.
52. *Katti D.R., Sharma A., Ambre A., Katti K.S.* Molecular interactions in biomineralized hydroxyapatite amino acid modified nanoclay: In silico design of bone biomaterials. *Mater. Sci. Engineer.* 2015, **46**: 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.057>.
53. *Shen Y.H.* Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere.* 2001, **44**: 989–995. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00564-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00564-6).
54. *Hu X., Tian S., Zhan S., Zhu J.* Adsorption of switchable surfactant mixed with common nonionic surfactant on montmorillonite: Mechanisms and arrangement models. *Applied Clay Science*, 2017, **146**: 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.025>.
55. *Andrunik M., Bajda T.* Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural

- Features. *Materials*, 2019, **12**, no. 22 : 3772. <https://doi.org/10.3390/ma12223772>.
56. Huiqiong Y., Pan Zh., Xiuqiong Ch., Chaoling B, Rui Zh., Jisen H, Chang L, Qiang L. Preparation and characterization of octyl phenyl polyoxyethylene ether modified organo-montmorillonite for ibuprofen controlled release. *Applied Clay Science*, 2020, **189**: 105519. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105519>.
57. Gemeay A.H., El-Sherbiny A.S., Zaki A.B. Adsorption and kinetic studies of the intercalation of some organic compounds onto Na⁺-montmorillonite. *J. Coll. Interfac. Sci.* 2002, **245**: 116–125. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7989>.
58. Yao H., Zhu J., Morgan A.B., Wilkie C.A. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2002, **42**: 1808–1814. <https://doi.org/10.1002/pen.11073>.
59. Bottino F, Fragalà I, Malandrino G, Orestano A, Pollicino A. Polystyrene claynanocomposites prepared with polymerizable imidazolium surfactants. *Macromolecule*. 2003: 229–230. <https://doi.org/10.1002/marc.200300054>.
60. Awad W.H., Gilman J.W., Nyden M., Harris Jr., R.H., Sutto T.E., Callahan J., Truvole P.C., DeLong H.C., Fox D.M. Thermal degradation studies of alkylimidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochim. Acta*. 2004, **409**: 3–11. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00334-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00334-4).
61. Akyüz S., Akyüz T. FT-IR spectroscopic investigations of surface and intercalated 2-aminopyrimidine adsorbed on sepiolite and montmorillonite from Anatolia. *J. Mol. Struct.* 2003, **651**: 205–210. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(02\)00659-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(02)00659-2).
62. Sánchez-Solís A., Ibarra-Romero I., Estrada M.R., Calderas F, Manero O. Mechanical and rheological studies on polyethylene terphthalate–montmorillonite nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2004, **44**: 1094–1102. <https://doi.org/10.1002/pen.20102>.
63. Bilgiç C. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicates minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, **281**: 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.038>.
64. Herrera N.N., Letoffe J.M., Reymond J.P., Bourgeat-Lami E. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes. *J. Mater. Chem.* 2005, **15**: 863–871. <https://doi.org/10.1039/b415618h>.
65. Herrera N.N., Letoffe J.M., Reymond J.P., Bourgeat-Lami E. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes. *J. Mater. Chem.* 2005, **15**: 863–871. <https://doi.org/10.1039/b415618h>.
66. Yoshimoto S., Osashi F, Kameyama T. X-ray diffraction studies of intercalation compounds prepared from aniline salts and montmorillonite by mechanical processing. *Sol. Sta. Comm.* 2005, **136**: 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.08.017>.
67. Felbeck T., Behnke T. Nile-Red–Nanoclay Hybrids: Red Emissive Optical Probes for Use in Aqueous Dispersion. *Langmuir*. 2013, **29**: 11489–11497. <https://doi.org/10.1021/la402165q>.

Received 28.07.2022

A. N. Gonchar,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

e-mail: lexgon@ukr.net

Yu. V. Savelyev,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

MODIFICATION OF MONTMORILLONITE FOR OBTAINING NANOCOMPOSITES BASED ON POLAR POLYMERS

This review covers almost all known categories of compounds used to modify montmorillonite to obtain nanocomposites based on polar polymers. Organic modifiers such as quaternary ammonium ions, quaternary phosphonium ions, amino acids and other organic compounds are commonly used to modify montmorillonite (MMT). The main directions of scientific research in this field are considered, namely the modification of MMT with ammonium surfactants, phosphonium surfactants, amino acids and nonionic surfactants. The review used 67 sources related to peer-reviewed publications, mostly from the last 10-15 years. The largest number of publications devoted to the modification of MMT was published in the period from 2004 to 2016. Nanocomposites based on epoxy resins are especially widely presented in the literature. Epoxy-based materials have been used for many years as convenient matrices for dispersing MMT due to the advantages of properties of the obtained polymer nanocomposites, such as mechanical strength, non-flammability and thermal stability. The methods of surface modification of MMT with organic modifiers considered in the article are a powerful tool for the production of polymer nanocomposite materials based on polar polymers. Amine modification of MMT allowed the formation of highly effective materials, in particular epoxy/MMT materials. These nanocomposites have demonstrated extraordinary material properties compared to virgin polymers and can therefore be used as an alternative to conventional materials such as steel and wood, reducing the cost and weight of products. Nanocomposites based on polar polymers occupy an important place among all polymer nanocomposites as modern materials used in the aerospace, automotive and electrical industries.

Key words: organic modifiers, montmorillonite, nanocomposite.