



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.195>
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

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ АКРИЛОВИХ ОЛІГОМЕРІВ І МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

Огляд охоплює майже всі відомі способи створення силікат/полімерних наноккомпозитів на основі акрилових олігомерів і модифікованого монтморилоніту за останні 15–20 років. Розглянуті шляхи створення зазначених наноккомпозитів висвітлені згідно з використаними методами модифікації мінералу, основні напрями створення наноккомпозитів на основі акрилових олігомерів і модифікованого монтморилоніту з акцентом на способи модифікування монтморилоніту. Розглянуто використання монтморилоніту, модифікованого алкіламонієвими ПАР, ініціаторами фотополімеризації та функціоналізованого реакційноздатними групами монтморилоніту. Всі ці основні напрями мають свої недоліки та переваги.

Ключові слова: акрилові олігомери, органічні модифікатори, монтморилоніт, наноккомпозит.

Вступ

Акрилові олігомери (АО) – це важливий клас сполук полімерних матеріалів, які характеризуються відносно низькою молекулярною масою та наявністю акрилових функціональних груп, таких як акрилатні або метакрилатні частинки. Вони мають важливе значення при різноманітному промисловому застосуванні завдяки своїм унікальним властивостям і універсальності. АО являють собою різноманітну групу сполук різної структури та властивостей, кожна з яких призначена для виконання певних завдань. Найпоширенішими типами АО є епоксидакрилатні олігомери, полієфір-акрилатні олігомери, уретанакрилатні олігомери, силіконакрилатні олігомери та ін. Це лише кілька прикладів із багатьох доступних типів АО. Кожен тип має унікальну комбінацію властивостей, що робить їх придатними

для конкретного застосування, починаючи від покриттів і клеїв до матеріалів для 3D-друку та спеціальних складів. Вибір типу АО залежить від бажаних характеристик кінцевого продукту та вимог передбачуваного застосування.

Перевагою АО є їх здатність до отвердіння, тобто перетворення на сітчасті (зшиті) полімери. Однак утворення густосітчастих полімерів з АО – це надзвичайно складний процес за кінетичними закономірностями і механізмом формування полімерного тіла. Так значення міцності реально отримуваних густосітчастих полімерів у 100–1000 разів нижче за теоретичне значення, що визначається розрахунковим шляхом для ідеальних полімерів з тією ж густиною сітки. Отже величезний запас корисних властивостей цих матеріалів ще не реалізовано [1]. АО часто використовуються в системах, що отверддівають УФ-променями. Під дією ультрафіолетового (УФ) світла вони

Цитування: Гончар О.М. Наноккомпозити на основі акрилових олігомерів і модифікованого монтморилоніту. *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 3. С. 195–203. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.03.195>

швидко полімеризуються, що приводить до швидкого отвердіння. Ця властивість дуже вигідна в програмах, де важливі швидка обробка та скорочений час виробництва [2–6]. АО, що тверднуть під дією УФ-променів, мають низькі викиди летких органічних речовин порівняно з традиційними системами на основі розчинників. Це робить їх екологічно чистими та відповідними дедалі суворішим вимогам щодо викидів летких органічних речовин [7–9]. АО демонструють чудову адгезію до різних поверхонь, зокрема до металів, пластмас і скла. Ця властивість особливо важлива при виготовленні покриттів, клеїв і герметиків, де потрібне надійне зчеплення з різними поверхнями [10–14]. Зшита природа акрилових олігомерів сприяє їх стійкості до хімічних речовин, розчинників і суворих умов навколишнього середовища. Ця властивість цінна в тих випадках, коли матеріал повинен витримувати вплив агресивних речовин [15–17]. Серйозний недолік АО – крихкість. Залежно від складу та умов отвердіння деякі АО можуть мати обмежену гнучкість і підвищену крихкість. Цей недолік може обмежити їх використання в програмах, що вимагають високих рівнів ударостійкості та гнучкості [18]. Обмежена термостійкість: АО порівняно з іншими класами полімерів може обмежити їх застосування у високотемпературних середовищах, де термостійкість має вирішальне значення [19–21]. Вартість виробництва високоякісних АО може бути відносно високою через спеціалізовані процеси синтезу та вартісну сировину. Фактор вартості може вплинути на їх прийняття, особливо на ринках, чутливих до ціни [22]. Також треба зазначити, що тривалий вплив ультрафіолету може призвести до деградації та зміни властивостей АО [23].

Подолання недоліків зшитих полімерних матеріалів на основі АО – актуальна проблема сучасного матеріалознавства. Одним з найважливіших сучасних досліджень можливостей покращення матеріалів на основі АО є пошук шляхів створення нанокомпозитів на основі АО та глини з нанорозмірними частинками [24]. Зокрема органомодифікований монтморилоніт (ММТ) є типом нанонаповнювача, який складається з окремих глинистих пластинок, хімічно модифікованих органічними молекулами [25]. При введенні в полімерну матрицю на основі АО такого нанонаповнювача

можна отримати ряд переваг завдяки синергічним ефектам між двома компонентами. Додавання органоглини до АО матриць може значно покращити механічні властивості, такі як міцність на розрив, модуль Юнга і ударостійкість. Високе співвідношення сторін і велика площа поверхні пластинок глини забезпечують зміцнення, покращуючи загальну міцність матеріалу [26]. Також органоглина унеможливує проникнення газів і рідин. Це особливо корисно в таких сферах застосування як покриття та пакувальні матеріали, де потрібна підвищена стійкість до вологи, газів і хімікатів [27].

У роботі [28] показано, що органоглина сприяє підвищенню вогнестійкості полімерних композитів, у тому числі на основі АО. Пластинки глини діють як фізичний бар'єр, затримуючи поширення полум'я та зменшуючи утворення диму. Органоглина може підвищити термічну стабільність матеріалів на основі АО, слугуючи теплоізолятором і запобігаючи поширенню тепла. Це може привести до підвищення стабільності розмірів і зменшення теплового розширення [29]. Також змінюється реологічна поведінка АО композицій, що приводить до покращення технологічності та зниження в'язкості. Це особливо важливо для такого застосування як покриття та 3D-друк, де простота нанесення та контроль потоку вирішальні [30]. Ефект зміцнення може допомогти пом'якшити проблеми усадки та викривлення, які зазвичай пов'язані з полімерними матеріалами під час обробки та охолодження. Це особливо корисно в процесах точного формування та адитивного виробництва [31–32].

Отже введення органоглини в акрилові олігомерні матриці для створення нанокомпозитів дає численні переваги. Однак важливо зазначити, що вміст і дисперсія органоглини повинні бути ретельно оптимізовані, щоб повністю використати ці переваги, оскільки надмірне навантаження або погана дисперсія можуть призвести до шкідливого впливу на властивості композиту.

Нанокомпозити на основі акрилових олігомерів і монтморилоніту, модифікованого алкіламонієвими ПАР

Найпоширеніший шлях створення нанокомпозитів полімер/шаруватий силікат, у тому числі

на основі АО, полягає у використанні ММТ, модифікованого аліфатичними ПАР, серед яких найрозповсюдженіші ММТ типу Cloisite [33–36]. Так у роботі [37] було використано ММТ типу Cloisite (С30В), що має високу стійкість до теплопередачі. Були отримані нанокompозити на основі уретанакрилових олігомерів, дослідження яких продемонструвало, що термічна стабільність і залежні від температури механічні властивості виготовлених нанокompозитів полі(уретанакрилат)/глина зазнали істотного покращення до певного рівня навантаження глини, перевершуючи характеристики чистого полі(уретанакрилату). Для покритих скляних підкладок із нанесеними шарами товщиною приблизно 90 мкм зберігалася чудова прозорість. Слід зазначити, що ці покриття продемонстрували пропускну здатність видимого світла, що перевищує 80 % за вмісту глини до 8 мас. %. У роботі [38] використовували модифікований цетіламоній бромідом (ЦТАБ) ММТ для створення нанокompозитів на основі уретанакрилатів. Використання модифікованого ЦТАБ ММТ як наноармуючого агента привело до підвищення модуля Юнга. Інтеркаляція ММТ у полімері не вплинула на термічну стабільність. ЦТАБ ММТ стабільно забезпечував вищу швидкість отвердіння, кращі механічні та термічні властивості, що свідчить про те, що органомодифікація, що виникає внаслідок інтеркаляції ЦТАБ, ефективна для ММТ. Вихідна матриця поліуретанакрилату мала гірші властивості порівняно з армованим акрилатом, а його підвищення механічна стійкість пояснювалася високою міжфазною взаємодією між глинистими агломератами та полімером. Це дослідження, однак, підтверджує концепцію про те, що навіть якщо утворилася інтеркальована структура, можна спостерігати покращення властивостей полімеру. У дослідженні [39] нанокompозитні плівки були виготовлені шляхом рівномірного диспергування в уретанакрилаті органічно модифікованого ММТ (Cloisite 20А та 30В) за концентрацій 2, 5, 10 і 15 % (мас./мас.). За допомогою процесу отвердіння гамма-випромінюванням отриманні прозорі полімерні зразки. Було виявлено, що наявність наноглини в матриці уретанакрилату впливає на ступінь зшивання. Також було виявлено, що це

істотно змінило інші властивості плівок, такі як маятникова твердість, водопоглинання та стійкість до розчинників. Вогнезахисні властивості покращилися зі збільшенням вмісту модифікованого ММТ.

Модифікований ММТ типу Cloisite 30В був використаний для приготування полімерних композитів ММТ/епоксиакрилат [40]. Для дисперсії глинистих мінералів використовували дві різні процедури. Cloisite 30В диспергували в епоксидній матриці, попередньо модифікованій акрилатними полімерами, або глинистий мінерал набрякав в акрилатних мономерів, які згодом полімеризували *in situ* з подальшою дисперсією в епоксидній смолі. Для акрилатних полімерів використовували полі(метилметакрилат) (ПММА) або кополімер метилметакрилату-2-етилгексилакрилату (ПММА-ко-ПЕКА). Наноструктуру відповідних гібридних матеріалів досліджено методами рентгенівської дифракції (XRD), малокутового рентгенівського розсіювання (SAXS) і трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Поєднання цих методів дослідження підтвердило покращену дисперсію Cloisite 30В у термореактивних сітчатих структурах, отриманих за допомогою попередньої полімеризації акрилатних мономерів у глинистому мінералі. Крім того, цей метод привів до отримання потрібних нанокompозитів на основі епоксидної смоли з надвисокою ударною стійкістю, вищим модулем пружності та покращеною термічною стабільністю.

Модифікований алкіламонієвими ПАР ММТ типу Cloisite та ін. значно покращує і механічні, реологічні, термічні та бар'єрні властивості нанокompозитів на основі АО. Цьому сприяє високе значення міжшарової відстані в пакетах модифікованого ММТ і висока здатність до ексfolіації, що пояснюється слабкими фізичними зв'язками між неполярними аліфатичними сполуками на поверхні мінералу. Отже використання модифікованого алкіламонієвими ПАР ММТ дає такі переваги як легкість ексfolіації в середовищі олігомеру, що зумовлює покращення вище зазначених властивостей, але також передбачає слабкі міжмолекулярні зв'язки між модифікованою поверхнею та полімерною матрицею.

Нанокompозити на основі акрилових олігомерів і монтморилоніту, модифікованого ініціаторами фотополімеризації

У літературі представлено менше досліджень про створення нанокompозитів АО/ММТ з використанням як модифікатора органічних сполук, здатних бути ініціаторами полімеризації. Такий спосіб створення нанокompозитів з АО/ММТ досить перспективний і креативний.

У роботі [41] описано успішний спосіб виробництва нанокompозитів поліуретан-акрилат ПУА/ММТ із застосуванням інноваційної технології, що містить інтеркальований у міжшаровий простір ММТ фотоініціатор на основі сполуки, відомої як Irgacure 369 (2-бензил-2-диметиламіно-1-(4-морфолінфеніл) бутанон, БДМБ). Модифікатор на основі БДМБ, а саме БДМБ хлорид був отриманий шляхом прямої реакції нейтралізації соляною кислотою. Результати дослідження модифікованого ММТ показали успішну інтеркаляцію фотоініціатора БДМБхлорид у шари ММТ. Отримані нанокompозити з БДМБ/ММТ на основі олігоуретан-акрилатів проявляють підвищену термічну стабільність. Це покращення пояснюється взаємодією між полімерною матрицею та силікатними шарами, що посилює здатність нанокompозиту протистояти термічній деградації. Але невеликий розмір молекул БДМБ не забезпечує значне збільшення базальної відстані між шарами модифікованого ММТ, утруднює ексfolіацію в середовищі олігомерів. У роботі [42] синтезовано модифікатор ММТ, що є фотоініціатором, з гідрокси-2-метил-1-фенілпропан-1-он (1173), толуїлендіізоціанату (ТДІ) та моноетанолдиметиламіну (МЕДМА). Синтезована сполука має у своєму складі як третинну амінну групу, так і фрагмент гідрокси-2-метил-1-фенілпропан-1-ону, що розкладається на радикали під дією УФ-випромінювання. Нейтралізацією соляною кислотою третинної аміногрупи синтезованої сполуки автори отримали модифікатор ММТ, що є фотоініціатором і має молекули значного розміру, для досягнення достатньої органіфілізації поверхні мінералу. Інтеркальований фотоініціатор також мав високу ефективність фотоініціації, навіть за вмісту лише 1 % від маси олігомеру вдалось ініціювати радикальну полімеризацію з конверсією акрилату 87 % за

потужності УФ-випромінювання 20 мВт/см². Високі термічна стабільність і жорсткість, а також однорідна морфологія стали можливі навіть за невеликого вмісту модифікованого ММТ.

У роботі [43] був синтезований органічний силановий фотоініціатор шляхом реакції (3-ізоціанатопропіл)триетоксисилану та 2-гідрокси-2-метил-1-фенілпропан-1-ону (1173). Мета цієї роботи полягала в інтеркаляції синтезованого фотоініціатора в ММТ за допомогою золь-гель реакції з катіонним триетоксисиланпропіламіноформілетилтриметиламоній йодидом. Затим модифіковану глину змішували з уретанацїлатним олігомером (CN962) і 1,6-гександіолдіакрилатом (ГДДА), і шляхом зшивання УФ-випромінюванням створили поліуретан-наноглиняні композити. Результати XRD і ТЕМ показали, що модифікована глина була відшарована і розсіяна в паралельних рядах у вигляді багатьох шарів в органічній матриці. Модифікована глина мала високу ефективність фотоініціації; за вмісту лише 5 мас. % модифікованої глини до маси АО може ініціювати радикальну полімеризацію з перетворенням подвійних зв'язків акрилату на 87 % за потужності УФ-випромінювання 20 мВт/см². Результати ТЕМ показали, що розшарована глина диспергована в органічній матриці у вигляді паралельних багатошарових утворень. Цей підхід забезпечив новий шлях для створення високорозшарованих нанокompозитів, що полягає у розробці інтеркалюючих агентів, здатних вводити різні функціональні групи, такі як (мет)акрилат, епоксид, амін тощо, у шаруваті силікати.

Створення нанокompозитів АО/ММТ із використанням модифікації силікату фотоактивними сполуками є досить креативним рішенням. З утворенням центрів полімеризації у міжшаровому просторі ММТ досягається максимальне зшивання в міжфазному просторі та утворення хімічних зв'язків між полімерною матрицею і поверхнею ММТ. При використанні цього способу важливим завданням є максимальна ексfolіація модифікованого ММТ і розподілення його наночасток у олігомері, тому що фотоініціатор адсорбований на поверхні силікату, отже зафіксований і не може рівномірно розподілитися в масі олігомеру.

Нанокompозити на основі акрилових олігомерів і функціоналізованого реакційноздатними групами монтморилоніту

Досить перспективним способом створення нанокompозитів АО/ММТ є модифікація поверхні ММТ сполуками, що містять доступні полімеризаційноздатні групи, зокрема акрилатні або метакрилатні. Так у роботі [44] напіваддукт ізофорондізоціанату та 2-гідроксиетилакрилату (ІФДІ-ГЕА) був використаний як реакційноздатний органічний модифікатор для функціоналізації Na-ММТ. На відміну від хімічної (іонної) взаємодії в традиційному катіонообмінному методі, рушійною силою для органічної модифікації стала хімічна реакція між ІФДІ-ГЕА та каркасними гідроксильними групами на поверхні глини. Було досягнуто високого ступеня органічної модифікації (48 мас. %), базальна відстань при цьому значно зросла до 3,32 нм і поверхня ММТ стала більш органофільною. Після фотополімеризації *in situ* серед ММТ, прищепленої ІФДІ-ГЕА, мономерів і олігомерів, були отримані ексfolіовані нанокompозити полімер/ММТ. Отримані таким чином нанокompозити полімер/ММТ продемонстрували покращення механічних і термічних властивостей порівняно з чистими полімерною матрицею. За допомогою реакції між ІФДІ-ГЕА та гідроксильними групами силікатного шару високий відсоток ІФДІ-ГЕА був прищеплений до поверхні ММТ, що сприяло ексfolіації ММТ під час фотополімеризації. Такий метод може бути застосований до широкого спектру глин і полімерних систем для приготування нанокompозитів полімер/органоглина.

У роботі [45] були успішно синтезовані за допомогою реакцій приєднання і кватернізації полімеризаційноздатні амонієві ПАР, що містять два метакрилатних алкільних ланцюги. ММТ, модифікований синтезованими ПАР, містить реакційноздатні метакрилатні групи. Шляхом полімеризації, ініційованої УФ-випромінюванням, були отримані інтеркальовані нанокompозити на основі уретанакрилатів за різного вмісту модифікованого ММТ. Базальна відстань між шарами ММТ збільшувалася відповідно до подовження алкільних ланцюгів метакрилату.

Після диспергування органоглини в уретанакрилатній смолі та подальшої фотополімеризації базальна відстань між шарами ММТ демонструвала поступове розширення. Однак ступінь цього розширення зменшується зі збільшенням довжини алкільних ланцюгів метакрилату. Термогравіметричний аналіз (ТГА) продемонстрував, що введення функціоналізованого реакційноздатними групами ММТ привело до кращої термічної стабільності порівняно з нанокompозитами з ММТ, модифікованим цетилтриметиламоній бромідом (ЦТМАБ). Крім того, динамічний механічний аналіз (ДМА) показав, що нанокompозити які містять функціоналізований ММТ, мають підвищену температуру склування. Аналіз міцності на розтяг підкреслив значне покращення механічних властивостей після введення функціоналізованого ММТ у полімерну матрицю.

У роботі [45] отриманий модифікований бутилакрилатом ММТ був підданий ретельному аналізу за допомогою таких методів як ТГА і ДСК. Цей ММТ використали для створення нових композицій, що містять меламінфосфат, різноманітні карбонізуючі агенти та нові вогнезахисні системи, призначені для поліуретанакрилатів. Процес модифікації, використаний для включення бутилакрилатного полімеру в структуру ММТ, помітно збільшив вміст полімеру в модифікованому ММТ, що сприяло підвищенню термічної стабільності отриманих поліуретанових композицій. Дослідження демонструє успішну модифікацію ММТ бутилакрилатним полімером, що забезпечило помітне підвищення термічної стабільності поліуретанакрилатних композицій. Крім того, нещодавно розроблені вогнезахисні системи, що містять модифікований ММТ, продемонстрували свій потенціал підвищенням класу вогнестійкості і термічної стабільності та зменшенням швидкості виділення тепла, одночасно збільшилась зольність залишку. Ці результати разом визначають ефективність цих нових способів при підвищенні вогнестійкості поліуретанакрилатних матеріалів.

У роботі [46] отримано серію уретан-акрилатних мікро- та нанокompозитів з функціоналізованим метакрилатними та акрилатними групами модифікованим ММТ. Як модифікатори були використані [2-(Акрилоїл-окси)етил]триметиламоній-іон (АОЕТМА)

або [2-(метакрилоілокси)етил]триметиламоній-іон (МАОТМА). Модифікація АОЕТМА та МАОТМА ММТ привела до розширення інтервалу між галереями ММТ, що підтверджено аналізами FTIR, ЯМР і ТГА. Структури отриманих уретанакрилатних мікро- та нанокомпозитів охарактеризовано методами рентгенівської дифракції (XRD) і ТЕМ. Виявлено переважно інтеркальовані структури з деяким відшаруванням, особливо вираженим у системах із щепленим силаном. Динамічний механічний термічний аналіз (ДМТА) продемонстрував значне збільшення ефективної щільності зшивання у композитах, що містять функціоналізований акрилатними та метакрилатними групами ММТ, порівняно з Na-ММТ. Це підтвердило концепцію про те, що функціональні групи акрилату та метакрилату на поверхні функціоналізованого ММТ реагують з полімерною матрицею.

Методом ДМТА також виявлено підвищену температуру склування після додавання як модифікованого, так і не модифікованого ММТ. Міцність на розрив композитів з функціоналізованим ММТ істотно зросла, причому акрилатна система, що містить щеплений силан (АОЕТМА), демонструє найвищу міцність на розрив, а саме підвищення на 40 % порівняно з чистим поліуретанакрилатом.

Автором цього огляду розроблений метод модифікації ММТ новим модифікатором олігоуретанметакрилат амоній хлорид (ОУМААХ) [47]. Новий модифікатор ОУМААХ забезпечив високу спорідненість модифікованого ММТ з полімерною матрицею за рахунок утворення фізико-хімічних зв'язків і повного відшарування ММТ у поліуретанакрилатній матриці (зникнення піку поглинання, який відповідає за шарувату структуру ММТ). Фізико-механічні випробування полімерного нанокомпозиту за вмісту ММТ/М близько 3 мас. % показали підвищення міцності майже в 3 рази порівняно з поліуретанакрилатною матрицею. Такий модифікатор ММТ містить як уретанові групи, так і реакційноздатні метакрилатні. Нанокомпозити поліуретанакрилат/органоглина були створені шляхом полімеризації *in situ*. Модифікований ОУМААХ ММТ призначений для формування нанокомпозитів на основі полімерів, що містять полярні та полімеризовані групи, з метою підвищення міцності полімер-

них матеріалів. На відміну від класичних ПАР, які традиційно використовуються як модифікатори ММТ, новий модифікатор забезпечує високу фізико-хімічну спорідненість між модифікованим ММТ і полімерною матрицею за рахунок утворення фізичних і хімічних зв'язків, та, відповідно, забезпечує підвищення міцності нанокомпозитів поліуретанакрилат/органоглина.

Використання функціоналізованого полімеризаційноздатними сполуками ММТ, які водночас мають достатньо велику молекулярну масу, для забезпечення органотілізації поверхні мінералу найбільш перспективне. Такий спосіб забезпечує якісну ексфоціацію нанонаповнювача у полімерній матриці та хімічний зв'язок між нанонаповнювачем і полімером.

Висновки

В оглядовій статті способи створення нанокомпозитів на основі акрилових олігомерів з модифікованим монтморилонітом висвітлені згідно з використаними методами модифікації мінералу. Розглянуто три головних напрями модифікації шаруватого силікату для створення нанокомпозитів на основі акрилових олігомерів, а саме використання монтморилоніту, модифікованого алкіламонієвими ПАР, монтморилоніту, модифікованого ініціаторами фотополімеризації, та функціоналізованого реакційноздатними групами монтморилоніту. Всі ці основні напрями мають свої недоліки та переваги.

Так модифікування алкіламонієвими ПАР забезпечує високе значення міжшарової відстані в пакетах модифікованого мінералу та високу здатність до ексфоціації, що пояснюється слабкими фізичними зв'язками між неполярними аліфатичними сполуками на поверхні мінералу. Таким чином використання модифікованого алкіламонієвими ПАР монтморилоніту дає такі переваги як легкість ексфоціації в середовищі олігомеру, що зумовлює покращення фізико-механічних, реологічних, термічних і бар'єрних властивостей, але також передбачає не високу силу міжмолекулярних зв'язків між модифікованою поверхнею та полімерною матрицею.

Використання модифікації силікату фотоактивними сполуками забезпечує формування

центрів полімеризації в міжшаровому просторі монтморилоніту з утворенням хімічних зв'язків і максимальним зшиванням між полімерною матрицею та поверхнею нанонаповнювача. Але фотоініціатор адсорбований на поверхні силкату, отже зафіксований і не може рівномірно розподілитися в масі олігомеру.

Найбільш перспективний останній спосіб. Він забезпечує якісну ексфоціацію нанонаповнювача у полімерній матриці та хімічний зв'язок між нанонаповнювачем і полімером, що, відповідно, сприяє значному підвищенню міцності нанокompозитів.

REFERENCES

- Berlin A.A., Korolev G.V., Kefeli T.Ya., Sivergin Yu.M. *Akrilovyye oligomery i materialy na ih osnove*: M. 1983: Himiya s. 232.
- Yanchao F., Honggang S., Cuizhi Z., Xiaomeng C., Shaojie L., Xuteng X., Erjun T. Fabrication of UV-induced peelable adhesives using acrylic copolymers containing photo-initiators and soybean oil based urethane acrylate oligomers. *Intern. J. of Adhesion and Adhesives*. 2023, 126: 103476 <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2023.103476>.
- Pengsong L., Zhuangzhuang C., Yanwu C., Teng Y., Zhuohong Y. One-pot and solvent-free synthesis of castor oil-based polyurethane acrylate oligomers for UV-curable coatings applications. *Prog. in Org. Coat.* 2021, 159, 106398 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106398>.
- Panpan H., Ting Z., Lili W., Shaojie L., Erjun T., Xiaodong X. IPN structured UV-induced peelable adhesive tape prepared by isocyanate terminated urethane oligomer crosslinked acrylic copolymer and photo-crosslinkable trifunctional acrylic monomer. *Prog. in Org. Coat.* 2019, 137, 105281 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105281>.
- Kraškiewicz A., Kowalczyk A., Kowalczyk K., Schmidt B. Novel solvent-free UV-photocurable varnish coatings based on acrylic telomers – Synthesis and properties. *Prog. in Org. Coat.* 2023, 175, 107365 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107365>.
- Bingyan S., Huimin W., Yanchao F., Xiaomeng C., Shaojie L., Song Z., Minzhong Z. Fully cross-linked UV-induced peelable acrylic PSA prepared from a dual curable castor oil based urethane acrylate oligomer for wafer dicing. *Prog. in Org. Coat.* 2022, 163, 106680 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106680>.
- Kunal W. and Anagha S. Synthesis and Characterization of UV Oligomer based on Cardanol. *J. of Ren. Mater.* 2020, 8: 57–68. <https://doi.org/10.32604/jrm.2020.07773>.
- Jianbing W., Ruofei Z., Ping L., Guozhang M., Caiying H. Synthesis of fluorinated polyacrylic acrylate oligomer for the UV-curable coatings. *J. of Coat. Techn. and Res.* 2019, 16: 681–688 <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0145-5>.
- Jong-Ho B., Dooyoung B. *at all.* Optimization of Recovery and Relaxation of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives by Using UV Patterning for Flexible Displays. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58: 4331–4340 <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05208>.
- Mo-Beom Y., Tae-Hyung L., Gi-Yeon H. *at all.* Movable Cross-linking in Adhesives: Superior Stretching and Adhesion Properties via a Supramolecular Sliding Effect. *Appl. Pol. Mat.* 2021, 3 (5) : 2678–2686. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00240>.
- Jeonguk H., Daegyun L., Geonwoo L., Young E. K., *at all.* Ambient air-operated thermo-switchable adhesion of N-isopropylacrylamide-incorporated pressure sensitive adhesives. *Mater. Hor.* 2023, 10 (6) : 2013–2023. <https://doi.org/10.1039/D3MH00419H>.
- Woong C. S., Jun H. P., Ho J. S. Effect of silane acrylate on the surface properties, adhesive performance, and rheological behavior of acrylic pressure sensitive adhesives for flexible displays. *J. of Indust. and Eng. Chem.* 2022, 111: 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.03.040>.
- Daegyun L., Myung-Jin B., Hak-Sun K. *at all.* Carboxyethyl acrylate incorporated optically clear adhesives with outstanding adhesion strength and immediate strain recoverability for stretchable electronics. *Chem. Eng. Jour.* 2022, 437, 135390. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135390>.
- Woong C. S., Jong T. L., Ho J. S. Acrylic pressure-sensitive adhesives based on ethylene glycol acrylate for flexible display application: Highly elastic and recoverable properties. *Polym. Test.* 2022, 108, 107491. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107491>.
- Jung-H. L., Kyung-Min K., Hyun-Joong K., Youngdo K. Ultraviolet-patterned acrylic pressure-sensitive adhesives for flexible displays. *Polymer.* 2021, 237, 124324. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124324>.
- Ji-Soo K., Hyun-Joong K., Yoong-Do K. Flexibility properties of pressure-sensitive adhesive with different pattern of crosslinking density for electronic displays. *J. of Mater. Res. and Techn.* 2021, 15: 1408–1415. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.145>.
- Jean-Pierre Fouassier, Jacques Lalevée. *Photoinitiators in Various Sectors of Industrial Applications.* 2021, 657–697.

- <https://doi.org/10.1002/9783527821297.ch19>.
18. Eun S. K., Jae H. L., Dong H. S., Woo J. C.. Influence of UV Polymerization Curing Conditions on Performance of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives. *Macromol. Res.* 2021, 29 (2) : 129–139. <https://doi.org/10.1007/s13233-021-9018-3>.
 19. Ju H. L., Jintae P., Min H. M., Myung-Jin B., Hak-Sun K., Dong W. L.. Stretchable and recoverable acrylate-based pressure sensitive adhesives with high adhesion performance, optical clarity, and metal corrosion resistance. *Chem. Eng. Journ.* 2021, 406, 126800. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126800>.
 20. Ji-Soo K., Jin-Uk H., Dooyoung B. *at all.* Characterization and flexibility properties of UV LED cured acrylic pressure-sensitive adhesives for flexible displays. *J. of Mater. Res. and Techn.* 2021, 10 : 1176–1183. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.034>.
 21. Eun S. K., Da B. S., Kyoung H. C. *at all.* Robust and recoverable dual cross-linking networks in pressure-sensitive adhesives. *J. of Polym. Science.* 2020, 58 (23) : 3358–3369. <https://doi.org/10.1002/pol.20200628>.
 22. Williams K., Ebdon J.R., and Kandola B.K. Intumescent fire-retardant coatings for plastics based on poly(vinylphosphonic acid): improving water resistance with comonomers. *J. of Appl. Polym. Science.* 2020, 137: 47601. <https://doi.org/10.1002/app.47601>.
 23. He Y.N., Liu X.Y. and Yu Z.Q. Mechanical properties of UV-curable carbon fiber-reinforced polymer composite patch: repair evaluation of damaged aluminum alloy. *Polym. for Adv. Techn.* 2019, 30: 2034–2044. <https://doi.org/10.1002/pat.4636>.
 24. Diaconu G., Mičušík M., Bonnefond M. *at all.* Macroinitiator and Macromonomer Modified Montmorillonite for the Synthesis of Acrylic/MMT Nanocomposite Latexes. *Macromolecules.* 2009, 42(9): 3316–3325 <https://doi.org/10.1021/ma802467j>.
 25. Saharudin M.S. A review of recent developments in mechanical properties of polymer–clay nanocomposites. Berlin, Germany: Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-5753-8_11.
 26. Kausar A. Flame retardant potential of clay nanoparticles. In: *Clay Nanoparticles.* Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020, pp. 169–184. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816783-0.00007-4>.
 27. Gill Y.Q., Abid U., Song M. High performance nylon12/clay nanocomposites for potential packaging applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020; 137(41): 49247. <https://doi.org/10.1002/app.49247>.
 28. Jianshuo L., Wei W., Huanbo H. *at all.* The synergism effect of montmorillonite on the intumescent flame retardant thermoplastic polyurethane composites prepared by selective laser sintering. *Ins. Plast. Prof.* 2022, 43: 5863–5876 <https://doi.org/10.1002/pc.26621>.
 29. Murugesan S., Scheibel T. Copolymer/clay nanocomposites for biomedical applications. *Adv. Funct. Mater.* 2020; 30(17): 1908101. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908101>.
 30. Budash Yu., Rezanova N. and Rezanova V. Thermally and organomodified montmorillonite as effective regulators of the structure formation process in polypropylene/polystyrene blends. *Polymers and Polymer Composites.* 2022, 30: 1478–2391 <https://doi.org/10.1177/09673911221093991>.
 31. Gorbacheva S.N., Yarmush Y.M., Ilyin S.O. Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite. *Tribol. Intern.* 2020, 148: 106318 <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106318>.
 32. Fang L., Yang L., Fang W., Yu-liang M., Dai-yuan L. Effect of Organo-Modified Montmorillonite on the Morphology and Properties of SEBS/TPU Nanocomposites. *Polymer Engin. & Sci.* 2020, 60(4): 850–859 <https://doi.org/10.1002/pen.25344>.
 33. Gaurav Verma. Weathering, salt spray corrosion and mar resistance mechanism of clay (nano-platelet) reinforced polyurethane nanocomposite coatings. *Prog. in Org. Coat.* 2019, 129: 260–270 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.028>.
 34. Belgaonkar M.S., Balasubramanian Kandasubramanian. Hyperbranched Polymer-based Nanocomposites: Synthesis, Progress, and Applications. *Eur. Polym. Jour.* 2021, 147: 110301 <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110301>.
 35. Martina Ussia, Giusy Curcuruto, Daniela Zampino. Role of Organo-Modifier and Metal Impurities of Commercial Nanoclays in the Photo- and Thermo-Oxidation of Polyamide 11 Nanocomposites. *Polymers* 2020, 12(5): 1034 <https://doi.org/10.3390/polym12051034>.
 36. Gaurav Verma. Weathering, salt spray corrosion and mar resistance mechanism of clay (nano-platelet) reinforced polyurethane nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings.* 2019, 129: 260–270 <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.028>.
 37. Dean K.M., Bateman S.A., Simons R. A comparative study of UV active silane-grafted and ion-exchanged organo-clay for application in photocurable urethane acrylate nano- and micro-composites. *Polymer.* 2007, 48: 2231–2240.

- <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.044>.
38. Uhla F.M., Davulurib S.P., Wongb S-C., Webster D.C. Organically modified montmorillonites in UV curable urethane acrylate films. *Polymer*. 2004, 45: 6175–6187. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.07.001>.
 39. Misraa N., Kumara V., Bahadurb J. *et al.* Layered silicate-polymer nanocomposite coatings via radiation curing process for flame retardant applications. *Prog. in Org. Coat.* 2014, 77: 1443–1451. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.027>.
 40. Silva A.A., Soares B.G. Dahmouche K. Organoclay-epoxy nanocomposites modified with polyacrylates: The effect of the clay mineral dispersion method. *Appl. Clay Sci.* 2016, 124–125: 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.003>.
 41. Xiaohua Q., Ya W., Kemin W., Hailin T., Jun N. In-situ synthesis of exfoliated nanocomposites by photopolymerization using a novel montmorillonite-anchored initiator. *Appl. Clay Sci.* 2009, 45:133–138. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.04.014>.
 42. Hailin Tan, Jun Nie. Photopolymerization of Clay/Polyurethane Nanocomposites Induced by Intercalated Initiator. *J. of Appl. Pol. Sci.* 2007, 106: 2656–2660 <https://doi.org/10.1002/app.26878>.
 43. Hailin T., Dongzhi Y., Jing H., Ming X., Jun N. Photopolymerization of clay/polyurethane nanocomposites induced by an intercalated photoinitiator through sol-gel modification. *Appl. Clay Sci.* 2008, 42: 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.01.019>.
 44. Shichang Lv., Wei Z., Song L., Wenfang S. A novel method for preparation of exfoliated UV-curable polymer/clay nanocomposites. *Macromol. Nanotec.* 2008, 44: 1613–1619 doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.04.005.
 45. Hailin T., Guiping M., Ming X., Jun N. Photopolymerization and Characteristics of Reactive Organoclay-Polyurethane Nanocomposites. *Pol. Comp.* 2009, 30: 612–618 <https://doi.org/10.1002/pc.20595>.
 46. Dean K.M., Bateman S.A., Simons R. A comparative study of UV active silane-grafted and ion-exchanged organoclay for application in photocurable urethane acrylate nano- and micro-composites. *Polymer*. 2007, 48: 2231–2240. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.044>.
 47. Savelyev Yu. V., Gonchar A.N., Travinskaya T.V. New Montmorillonite Modifier for Creation of Polyurethane Acrylate/Organoclay Nanocomposites by in situ Polymerization. *J. Chem. Eng. Chem. Res.* 2015, 2: 511–520.

Received 14.08.2023

O. M. Gonchar,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine,
e-mail: lexgon@ukr.net

NANOCOMPOSITES BASED ON ACRYLIC OLIGOMERS AND MODIFIED MONTMORILLONITE

This comprehensive review encompasses a comprehensive analysis of nearly all established methodologies developed within the last 15-20 years to fabricate silicate/polymer nanocomposites based on acrylic oligomers and modified montmorillonite. The review thoroughly examines the diverse strategies employed to create these specific nanocomposites, categorizing them according to the distinct methods employed for mineral modification. The review systematically investigates three principal avenues of layered silicate modification. The first avenue involves the utilization of montmorillonite which has been modified with alkylammonium surfactants, shedding light on the intricacies and outcomes associated with this approach. The second avenue focuses on montmorillonite modification achieved through photopolymerization initiators, exploring the nuances and advancements within this context. The third avenue delves into the functionalization of montmorillonite with reactive groups, offering a comprehensive evaluation of this avenue's potential and limitations. Each direction is dissected in terms of its distinctive advantages and drawbacks, contributing to a thorough understanding of the factors influencing the choice of a particular approach. This multidimensional exploration allows for a well-informed consideration of the most suitable method for a given application. By presenting a holistic perspective on the various methodologies, advantages, and challenges, the review aids in enhancing the collective understanding of this specialized area and promoting further advancements in the development of innovative silicate/polymer nanocomposites. This review also encompasses a comprehensive exploration of fundamental techniques instrumental in studying these intricate materials. The review also includes a number of basic methods used to study polymer/silicate nanocomposites. The main ones are small-angle X-ray scattering SAXS, X-ray diffraction XRD, transmission electron microscopy TEM, Scanning electron microscopy SEM, Dynamic mechanical analysis DMA and Dynamic mechanical thermal analysis DMTA. By illuminating the investigative tools used to unveil the structural and mechanical intricacies of these materials, the review empowers researchers to make informed decisions, advance their research, and contribute to the continued evolution of nanocomposite science.

Key words: acrylic oligomers, organic modifiers, montmorillonite, nanocomposite.