

УДК 541.6+546.284

Полимер-силикатные наноккомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ*

С. Н. Чвалун, Л. А. Новокшонова, А. П. Коробко, П. Н. Бревнов

СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ ЧВАЛУН — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией структуры полимеров ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: структура и свойства полимеров и наноккомпозитов. E-mail chvalun@cc.nifhi.ac.ru

ЛЮДМИЛА АЛЕКСАНДРОВНА НОВОКШОНОВА — доктор химических наук, заведующая лабораторией каталитической полимеризации на твердых поверхностях ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова. Область научных интересов: синтез и свойства наноккомпозитов. E-mail lnov@chph.ras.ru

АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ КОРОБКО — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией многокомпонентных полимерных систем ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова». Область научных интересов: синтез и свойства композиционных и наноккомпозиционных полимерных материалов, межфазные явления в гетерогенных полимерных системах. E-mail korobko@cc.nifhi.ac.ru

ПЁТР НИКОЛАЕВИЧ БРЕВНОВ — кандидат химических наук, научный сотрудник ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова. Область научных интересов: синтез и свойства наноккомпозитов. E-mail lnov@chph.ras.ru

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова.

Введение

Первые попытки создания композитов на основе полимеров и алюмосиликатов были предприняты в 50-х годах прошлого столетия [1, 2]. Однако введение до 40—50% (масс.) глин (бентонит, гекторит и др.) не привело к улучшению свойств полимерного материала и прежде всего из-за неудовлетворительного диспергирования силикатного наполнителя. Значительный прогресс в создании полимер-силикатных наноккомпозитов с улучшенными физическими и механическими свойствами по сравнению с исходным полимером и традиционными дисперсно-наполненными композитами был достигнут лишь в 90-х годах [3—5].

Чтобы добиться существенного улучшения свойств полимерного материала, необходимо достигнуть равномерного распределения наночастиц силиката в полимерной матрице. Наибольшие изменения физико-химических свойств можно ожидать при введении в полимерную матрицу анизометричного наноразмерного наполнителя. Значительной анизометрией обладают частицы слоистых алюмосиликатов, в частности, монтмориллонит (природный алюмосиликат, химический состав $(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,67})\text{O}_{20}\cdot\text{M}_{0,67}$).

Интеркаляционная полимеризация как метод получения наноккомпозитов

Для создания полимер-силикатных материалов используется способность слоистых силикатов интеркалировать в их межслоевое пространство мономеров и

полимеры с последующим расслоением (эксфолиацией) частиц наполнителя на монослой толщиной 1 нм, тем самым достигается диспергирование наночастиц в полимерной матрице (эксфолированные системы) [6].

Важным этапом при получении таких композитов является придание оптимального баланса гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности алюмосиликата. Для этого проводят модифицирование путем замещения неорганических катионов в решетке монтмориллонита на органические катионы, например алкиламмониевые, что способствует появлению гидрофобных свойств. При этом введение органических катионов приводит к увеличению межплоскостного расстояния в решетке монтмориллонита.

В зависимости от природы компонентов (слоистого силиката, органического модификатора, полимерной матрицы), способа и условий синтеза могут быть получены полимерные композиционные материалы трех основных типов [7] (рис. 1). Первый из них — традиционный микрокомпозит, в котором частицы наполнителя сохраняют исходные размеры (несколько микрометров). Такой материал образуется, если молекулы полимера не проникают между слоями силиката. Другой материал — наноккомпозит с интеркалированной структурой, реализуемой в том случае, когда молекулы полимера внедряются в межслоевое пространство частиц силиката. При этом увеличивается межплоскостное расстояние, но сохраняется упорядоченная слоистая структура частиц. И, наконец, третий материал — эксфолииро-

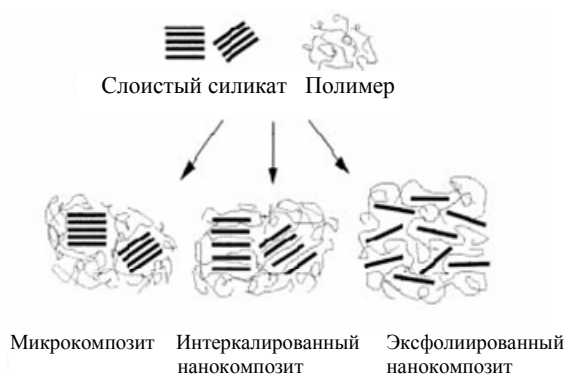


Рис. 1. Схема образования трех типов композитов «полимер-слоистый силикат»

ванный наноккомпозит с расслоением частиц силиката на единичные нанослои, диспергированные в полимерной матрице. В зависимости от условий синтеза, а также при неоднородности структуры компонентов возможно образование смешанных композитов, содержащих указанные выше структуры в различных пропорциях.

Существуют следующие основные способы получения наноккомпозитов на основе полимеров и слоистых алюмосиликатов: интеркаляция полимера или преполимера из раствора или расплава и интеркаляционная полимеризация *in situ*.

Наиболее распространенный способ получения полимер-силикатных наноккомпозитов — это механическое смешение расплава полимера с модифицированным органическими катионами слоистым силикатом. При этом достигается интеркаляция частиц полимеров (интеркалированные системы), и только часть частиц слоистых силикатов расслаивается на единичные слои наноразмерной толщины. В результате улучшаются физико-механические характеристики, как, например, в случае полистирольных, полиэтиленоксидных, пропиленовых композиций [8—11]. При получении этим методом полиолефиновых композитов наполнитель модифицируют малеиновым ангидридом [12] или проводят сополимеризацию олефина с полярным сомономером [9, 10, 13]. Модифицирование повышает совместимость полимера со слоистым силикатом.

Другой метод получения нанонаполненных полимеров — прямой синтез материала путем интеркаляционной полимеризации, т.е. синтез матричного полимера непосредственно в межслоевом пространстве частиц силиката. При этом полимеризации подвергается мономер или олигомер. Метод позволяет получить действительно эксфолированные системы с принципиальным изменением физических и механических свойств исходного полимера. Например, модуль упругости, прочность, теплостойкость, барьерные свойства композиций найлон-6 с монтмориллонитом увеличиваются в два раза по сравнению с исходным полимером [3, 4]. Отметим, что разработанный японскими учеными процесс

получения такого наноккомпозита реализован в промышленном масштабе.

Интеркаляционный метод эффективен и при полимеризации полярных мономеров, в частности, для получения наноккомпозитов эмульсионной полимеризацией. Так, например, при достижении полного диспергирования натриевой формы монтмориллонита в воде были получены наноккомпозиты на основе полиметилметакрилата, полистирола, сополимера стирола и акрилонитрила [14—19]. Другой подход к синтезу наноккомпозитов «полистирол—монтмориллонит» предложен в [20]: инициатор «живой» радикальной полимеризации закрепляли в межслоевом пространстве решетки силиката путем катионного обмена с ионами натрия, что позволило осуществить полимеризацию стирола непосредственно в межслоевом пространстве силиката с последующей эксфолиацией частиц этого наполнителя под действием образующегося полимера.

Сообщается о применении метода интеркаляционной полимеризации для синтеза наноккомпозитов на основе полиэтилентерефталата [21—24], полиимида [25], а также термореактивных полимерных матриц. Так, в [26—30] изучали влияние типа слоистых силикатов и их модификаторов, отверждающих агентов и условий полимеризации на структуру и свойства наноккомпозитов на основе эпоксидных смол.

Как известно, эпоксидные смолы (олигомерные продукты небольшой молекулярной массы) широко используются для производства композиционных материалов, в том числе на их основе можно получать функциональные наноккомпозиты. Так, модифицирование эпоксидных смол другими смолами, в частности, винилэфирными, позволило создать связующее со структурой взаимопроникающих сеток и наноразмерными фазами. Стеклопластик на основе такого модифицированного связующего обладает комплексом свойств, присущим как эпоксидным, так и винилэфирным связующим [31—33]. Введение наночастиц меди в композиты на основе эпоксидных связующих уменьшает их горючесть [34, 35].

Примеры синтеза полимерных наноккомпозитов с монтмориллонитовым наполнителем

Наноккомпозиты «эпоксидные смолы—монтмориллонит»

В НИФХИ им. Л.Я. Карпова проводятся работы по исследованию процесса синтеза наноккомпозитов на основе эпоксидных смол и слоистых алюмосиликатов [36].

В качестве полимерного объекта использовали модифицированную эпоксидную смолу (продукт реакции дифенилолпропана с эпихлоргидрином), отверждаемую триэтаноламинтитанатом или *изо*-метилтетрагидрофталевым ангидридом. Из силикатов исследовали пять типов монтмориллонита фирмы «Southern Clay Products»: немодифицированный образец (CNa) и четыре образца органомонтмориллонита, модифицированные интеркалянтами (C30B, C10A, C25A и C15A), (см. таблицу).

Характеристики монтмориллонитов (ММТ), использованных для синтеза нанокомпозитов на основе эпоксидных смол

Марка ММТ	Органический модификатор*	Содержание модификатора, мэкв/100г	Межплоскостное расстояние d_{001} , нм	Плотность, г/см ³	Средний размер частиц в исходном ММТ, мкм	Содержание влаги, %
CNa	—	—	1,2	2,86	6	4—9
C30B	MeT(EtOH) ₂ N ⁺ Анион: Cl ⁻	90	1,8	1,98	6	<2
C10A	Me ₂ BHTN ⁺ Анион: Cl ⁻	125	2,1	1,90	6	<2
C25A	Me ₂ HTL8N ⁺ Анион: метилсульфат	95	2,0	1,87	6	<2
C15A	Me ₂ (HT) ₂ N ⁺ Анион: Cl ⁻	125	3,2	1,66	6	<2

* Т — углеводородная цепь (~65% C₁₈, ~30% C₁₆, ~5% C₁₄); HT — гидрированная углеводородная цепь; В — бензил; L8 — 2-этилгексил.

Исследовали влияние гидрофильно-гидрофобного баланса монтмориллонита на способность к интеркаляции молекул эпоксидного полимера в межслоевое пространство силиката при проведении процесса отверждения *in situ*. О степени диспергирования силикатного наполнителя судили по изменению межплоскостного расстояния d_{001} , измеряемого методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Полученные результаты показали, что имеется определенная корреляция между гидрофильно-гидрофобным балансом частиц монтмориллонита и их способностью к диспергированию в эпоксидной матрице в процессе ее отверждения. Степень интеркаляции эпоксидов возрастает по мере роста гидрофильности частиц силиката, при этом наиболее гидрофильный монтмориллонит марки C30B, органический модификатор которого имеет в своем составе гидроксильные группы, способен практически к полной эксфолиации в указанных условиях. Исключение составляет нативный монтмориллонит (CNa), который обладает лишь небольшой интеркаляционной способностью в отношении молекул эпоксидного полимера. Это объясняется, наиболее вероятно, неорганической природой CNa и слабым химическим родством к эпоксидному полимеру.

Таким образом, с наполнителем монтмориллонитом C15A образуется фактически микрокомпозит, в случае использования C30B — нанокомпозит. В присутствии монтмориллонита C10A формируется интеркалированный нанокомпозит.

Сопоставление теплофизических свойств микрокомпозита на основе C15A и нанокомпозита с C30B показало, что микрокомпозит имеет более высокую температуру стеклования. Он имеет также небольшое преимущество и по механическим свойствам.

Детальный анализ результатов позволил установить, что органический модификатор монтмориллонита C30B, содержащий гидроксильные группы, при отверждении эпоксидной композиции вызывает частичную

деактивацию отвердителя. Это требует корректировки концентрации отверждающей системы, что не всегда желательно.

С целью изучения возможности «матричной» изоляции активных гидроксильных групп монтмориллонита от отвердителя исследовали диспергирование слоистого силиката типа C30B в среде жидкого эпоксидного олигомера (без стадии отверждения). При этом использовали принцип механотермического диспергирования, реализованный с помощью специально созданного оборудования.

Процесс диспергирования продолжали до превращения первоначально мутной суспензии в слабо опалесцирующий «раствор» (образование такого раствора означает, что достигнута хорошо выраженная интеркаляция молекул олигомера в межслоевое пространство силиката).

Прямым подтверждением образования эксфолиированной системы «C30B—эпоксидный олигомер» служили данные малоуглового рентгеновского рассеяния: межслоевое расстояние в силикате возросло с 1,8 до 5,3 нм. Это показывает, что достигнута высокая степень разделения нанослоев силиката (при $d_{001} > 6$ нм наступает дезориентация чешуек).

Эпоксидный олигомер с диспергированным в нем монтмориллонитом C30B отверждали по стандартному режиму. Результаты метода малоуглового рентгеновского рассеяния показали, что частицы силикатного наполнителя в отвержденном образце находятся практически полностью в эксфолиированном состоянии (рис. 2), о чем можно судить по исчезновению максимума рентгеновского рассеяния частицами (кривая 4).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовали теплофизические свойства синтезированных эпоксидных нанокомпозитов (рис. 3). На рисунке видно, что температура стеклования T_g повышается на 27 °С. Скачок теплоемкости также изменяется (0,260 и 0,230 Дж/(г·К), соответственно для матрицы и нанокомпозита).

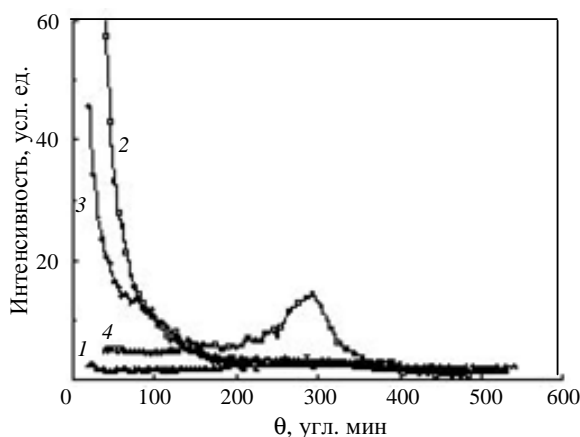


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния эпоксидной матрицы (1), порошка монтмориллонита С30В (2) и нанокompозитов без предварительного диспергирования (3) и с предварительным диспергированием наполнителя в эпоксидной смоле (4)

Исследования показали, что эксфолиация в нанокompозите монтмориллонита даже при чрезвычайно низкой его концентрации (1,7% масс.) обеспечивает значительное повышение теплостойкости. Существенное значение при этом имеет химическое средство наполнителя и матрицы. Микрокомпозит и интеркалированные нанокompозиты также обнаруживают повышенные температуры стеклования. Минимальный прирост T_g имеет интеркалированный нанокompозит на базе нативного силикатного наполнителя из-за его недостаточного химического средства к полимерной матрице.

Нанокompозиты «полиолефины—монтмориллонит»

Интеркаляционная полимеризация оказалась эффективным методом и для получения более сложных эксфолированных систем на основе полиолефиновых матриц и слоистых силикатов. Метод позволяет синтезировать нанонаполненные материалы на основе полиолефинов самой разной природы и молекулярной массы, вплоть до сверхвысокомолекулярных. Такой подход был использован в ряде работ для получения нанокompозитов полиэтилена [37, 38] и олигомерного полипропилена [39] со слоистыми силикатами разного типа.

Начиная с 2000 года, в ИХФ РАН им. Н.Н. Семёнова и НИФХИ им. Л.Я. Карпова проводятся совместные работы по синтезу нанокompозитов полиэтилена с монтмориллонитом методом интеркаляционной полимеризации.

Для достижения эксфолиации слоистого силиката в полимерной матрице скорость полимеризации мономера (этилена) внутри межслоевого пространства силиката должна превышать скорость полимеризации во внешней среде или на поверхности силикатных частиц. Это условие реализуется при эффективном интеркалировании катализатора или инициатора полимеризации в межслоевое пространство слоистого силиката и достаточной скорости диффузии мономера. Кроме того, для получения наилучших результатов важным условием является химическое связывание катализатора (иници-

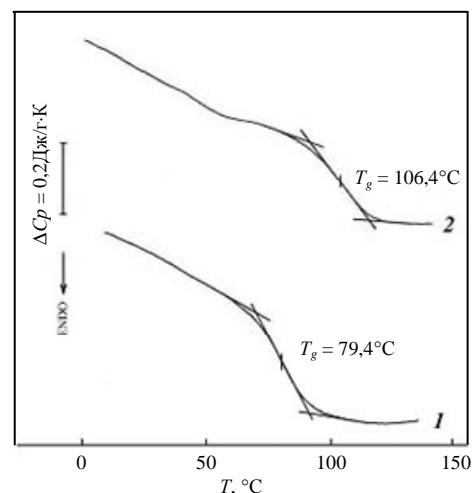


Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии отвержденных эпоксидной матрицы (1) и нанокompозита, содержащего 1,7%(масс.) монтмориллонита С30В (2).

Стрелкой показано направление эндотермического эффекта

тора) или образующегося полимера с поверхностью слоев наполнителя. Для изучения этих вопросов было исследовано влияние типа монтмориллонита и способа его активации катализатором на степень эксфолиации частиц слоистого силиката [40, 41]. Кроме того, изучали структуру нанокompозитов, их физико-механические и барьерные свойства, особенности термоокислительной деструкции и горючести в зависимости от содержания силикатного наполнителя.

Для синтеза нанокompозитов использовали три типа монтмориллонита фирмы «Southern Clay Products»: немодифицированный образец (CNa) и два образца органо-монтмориллонита (C20A и C30A), модифицированные двумя интеркалятами. Монтмориллонит C20A является аналогом C15A (см. таблицу), но имеет более низкое содержание ПАВ (95 экв/100 г) и меньшее межплоскостное расстояние ($d_{001} = 2,4$ нм). Монтмориллонит C30A — аналог C30B с большим содержанием ПАВ и d_{001} , равным 1,9 нм.

Катализаторами служили VCl_4 и Cp_2ZrCl_2 (Cp — циклопентадиенил), сокатализаторами — метилалюмоксан, AlMe_3 , $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$.

В общем виде процесс синтеза полиэтиленовой нанокompозиции со слоистым силикатом представлен на рис. 4. Предварительно дегидратированный органо-монтмориллонит (N^+ — модификатор) обрабатывали компонентами катализатора $\text{AlMe}_3/\text{VCl}_4/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (К). На монтмориллоните с интеркалированным катализатором при постоянных температуре и давлении мономера проводили полимеризацию этилена.

Для выбора оптимального монтмориллонита (с точки зрения синтеза нанокompозиций) количественно исследовали хемосорбцию компонентов катализатора AlMe_3 и VCl_4 на силикатном наполнителе. Установлено, что только на монтмориллоните C20A происходит эффективно хемосорбция компонентов катализатора, при-

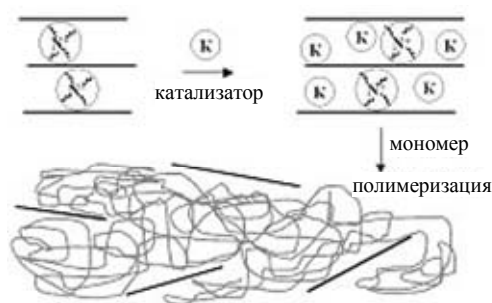


Рис. 4. Схема процесса синтеза нанокompозитов «полиэтилен—монтмориллонит»

чем не только на внешней поверхности частиц наполнителя, но и в межслоевом пространстве силиката, что обеспечивает образование там полимера с последующим расслоением частиц силиката на единичные нанослои и диспергирование их в полимерной матрице.

Рентгенографические исследования композитов полиэтилена с монтмориллонитом, активированным металлокомплексным ванадиевым катализатором, показали полную эксфолиацию частиц силикатного наполнителя, т.е. образование нанокompозита. Эксфолиация наполнителя в полиэтиленовой матрице была подтверждена методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5). Темные линии на трансмиссионных электронных фотографиях соответствуют нанослоям силикатного наполнителя, распределенным в полимерной матрице.

В условиях, при которых достигается максимальное расслоение частиц монтмориллонита на наноразмерные слои, были синтезированы нанокompозиты с содержанием монтмориллонита С20А 2,7—15,0%(масс.) и молекулярно-массовыми характеристиками полиэтиленовой матрицы $M_w = 700000—800000$, $M_w/M_n = 7—8$. Наполнение полиэтилена силикатными наночастицами (уже при малом их содержании в полимерной матрице) приводит к существенному увеличению модуля упругости при растяжении, что обусловлено образованием большого количества анизотропных наночастиц — усиливающих элементов в матрице. Так, при содержании монтмориллонита 7,4%(масс.) модуль упругости материала увеличивается почти в 1,5 раза. При этом проч-

ность при растяжении и относительное удлинение при разрыве снижаются незначительно.

Динамический механический анализ нанокompозиционных материалов с содержанием монтмориллонита 2,7—6,7%(масс.) показал, что в интервале температур от -150 до $+150$ °С динамический модуль нанокompозитов превосходит модуль ненаполненного матричного полиэтилена. Значение модуля ненаполненного полимера, соответствующего температуре 90 °С, считается пределом рабочих температур полимера, а для нанокompозиционного материала с содержанием монтмориллонита 6,7%(масс.) это значение сохраняется до 116 °С, т.е. теплостойкость материала значительно повышается. Повышение теплостойкости при столь низком содержании монтмориллонита имеет важное практическое значение, так как расширяет возможности применения полиэтилена.

Полученные нанокompозиты обладают уникальными барьерными свойствами. Согласно оценке газопроницаемости нанокompозитов по N_2 , O_2 и CO_2 резко снижается по сравнению с ненаполненным полиэтиленом. При содержании монтмориллонита 4,8%(масс.) газопроницаемость уменьшается почти в четыре раза. Газопроницаемость снижается с увеличением содержания наполнителя, при этом наиболее резко уменьшение проницаемости наблюдается при малом наполнении (примерно до 4% масс.). Понижение газопроницаемости характерно для нанокompозитов, содержащих большое количество анизотропных частиц — тонких пластинок с высоким характеристическим отношением.

Следует отметить, что в случае получения нанокompозитов на основе полиолефинов методом смешения в расплаве такого значительного снижения газопроницаемости не достигается [42—44], что очевидно обусловлено низкой степенью эксфолиации слоистого силиката.

Введение нанодисперсного слоистого наполнителя в полимерные матрицы — перспективный способ создания материалов пониженной горючести. На рис. 6 представлена зависимость основного показателя горючести — скорости тепловыделения — от времени для исходного полимера и нанокompозита. Как видно на рисунке, максимальная скорость тепловыделения для нанокomp-

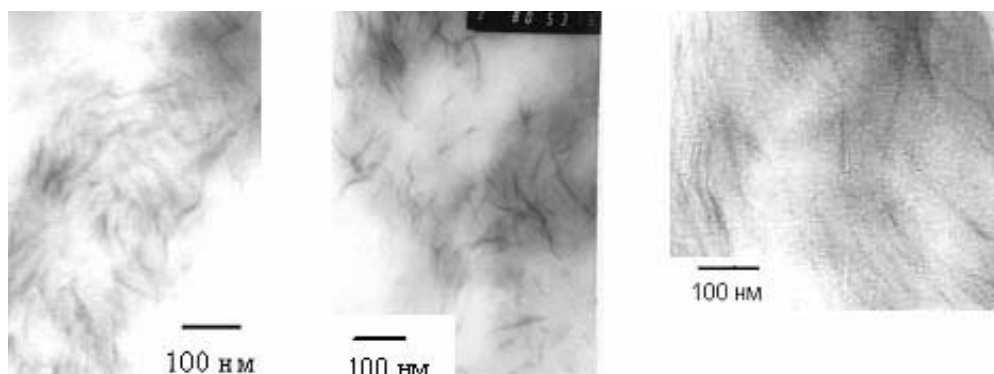


Рис. 5. Трансмиссионные электронные микрофотографии образца нанокompозита «полиэтилен—монтмориллонит (2,0% масс.)», синтезированного на каталитической системе $C20A/AlMe_3/VCl_4/Al(i-Bu)_3$

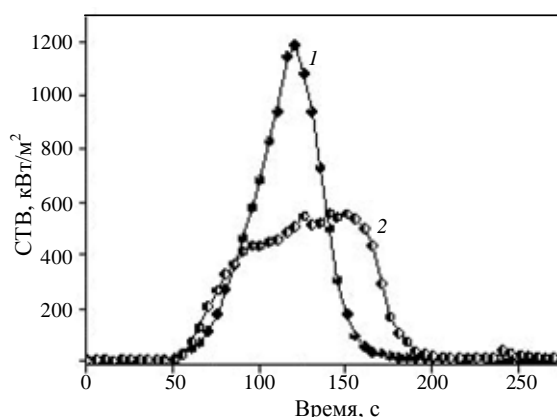


Рис. 6. Зависимость скорости тепловыделения (СТВ) от времени для полиэтилена (1) и нанокompозита «полиэтилен—монтмориллонит (3,0% масс.)» (2)

полита в два раза ниже, чем для исходного полиэтилена. Это можно объяснить формированием защитного термостойкого слоя кокса при высокотемпературном пиролизе, что и приводит к снижению скорости тепло- и массопереноса на границе горения нанокompозита. Следует также отметить, что при горении нанокompозит в отличие от ненаполненного полиэтилена не растекается, что значительно снижает его пожарную опасность.

Заключение

Метод интеркаляционной полимеризации позволяет получать нанокompозиционные материалы на основе эпоксидов, полиэтилена и слоистого силиката монтмориллонита с практически полным расслоением исходных частиц монтмориллонита на наноразмерные слои, которые диспергируются в полимерной матрице. Такие материалы при низком содержании нанонаполнителя (порядка 2—6% масс.) обладают комплексом существенно улучшенных и новых свойств по сравнению с ненаполненными исходными полимерами, в том числе повышенной жесткостью в широком интервале температур, резким улучшением барьерных свойств, а также повышенными термическими свойствами и пониженной горючестью. Уменьшение степени эксфолиации частиц монтмориллонита на наноразмерные слои сопровождается значительным снижением жесткости композиционного материала при той же степени наполнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. US patent 2531396, 1956. National Lead Co.
2. US patent 3084117, 1963. Union Oil Co.
3. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. J. Polym. Sci. A, 1993, v. 31, p. 1755.
4. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. J. Appl. Polym. Sci., 1993, v. 49, p. 1259.
5. Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. J. Polym. Sci. A, 1993, v. 31, p. 2493.
6. Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P. Chem. Mater., 1994, v. 6, p. 1017.
7. Alexandre M., Dubois P. Mater. Sci. Engng. R, 2000, v. 28, p. 1.
8. Sikka M., Cerini L.N., e.a. J. Polym. Sci. B, 1996, v. 34, p. 1443.

9. Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C. Chem. Mater., 2001, v. 13, p. 3516.
10. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A. Macromolecules, 1997, v. 30, p. 6333.
11. Vaia R.A., Sauer B.B., Tse O.K., Giannelis E.P. J. Polym. Sci. B, 1997, v. 35, p. 59.
12. Tjong S.C., Meng Y., Hay A.S. Chem. Mater., 2002, v. 14, p. 44.
13. Wang K.H., Chung I.J., e.a. Macromolecules, 2002, v. 35, p. 5529.
14. Lee D.C., Jang L.W. J. Appl. Polym. Sci., 1996, v. 61, p. 1117.
15. Noh H., Lee D.C. Ibid., 1999, v. 74, p. 2811.
16. Bandyopadhyay S., Giannelis E.P. Polym. Mater. Sci. Eng., 2000, v. 82, p. 208.
17. Choi Y.S., Choi M.H., Wang K.H., Kim S.O., Kim Y.K., Chung I.J. Macromolecules, 2001, v. 34, p. 8978.
18. Choi Y.S., Xu M.Z., Chung I.J. Polymer, 2005, v. 46, p. 531.
19. Wang D., Zhu J., You Q., Wilkie C.A. Chem. Mater., 2002, v. 14, p. 2837.
20. Weimer M., Chen H., Giannelis E., Sogah D. J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 1615.
21. Ke Y., Long C., Qi Z. J. Appl. Polym. Sci., 1999, v. 71, p. 1139.
22. Sekelik D.J., Nazarenko S.S., Schiraldi D., Hiltner A., Baer E. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 1999, v. 37, p. 847.
23. Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Sutto T.E., Delong H.C. Ibid., 2002, v. 40, p. 2661.
24. Imai Y., Nishimura S., Abe E. e.a. Chem. Mater., 2002, v. 14, p. 477.
25. Leu C.M., Wu Z.W., Wei K.H. Ibid., 2002, v. 14, p. 3016.
26. Messersmith P.B., Giannelis E.P. Ibid., 1994, v. 6, p. 1719.
27. Lan T., Pinnavaia T.J. Ibid., 1994, v. 6, p. 2216.
28. Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J. Ibid., 1995, v. 7, p. 2144.
29. Wang Z., Lan T., Pinnavaia T.J. Ibid., 1996, v. 8, p. 2200.
30. Wang Z., Pinnavaia T.J. Ibid., 1998, v. 10, p. 1820.
31. Сорина Т.Г., Хаїретдинов А.Х., Пенская Т.В., Кленин Ю.Г., Коробко А.П. Пластические массы, 2005, № 5, с. 28.
32. Sorina T.G., Khairetdinov A.Kh., e.a. Proc. of «The 11-th Int. Conf. on Composites/Nano Engineering (ICCE-11)», S. Car. USA, 2004, p. 699.
33. Сафонов А.А., Сорина Т.Г., Хаїретдинов А.Х., Коробко А.П. Тр. 4-й междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». Москва, 2005, с. 560.
34. Сорина Т.Г., Поляков Д.К., Коробко А.П., Пенская Т.В. Тр. междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов — 21 век». Москва, 2001, с. 374.
35. Korobko A.P., Penskaya T.V., Polyakov D.K., Sorina T.G. Proc. of «The 9-th Int. Conf. on Composites Engineering (ICCE-9)», Cal. USA, 2002, p. 411.
36. Korobko A.P., Epifanovskiy I.S., Krashenimikov S.V., Kashirin S.V., Levakova I.V., Chvalun S.N. Proc. of «The 15-th Int. Conf. on Composites/Nano Engineering (ICCE-15)», China, 2007, p. 550.
37. Bergman J.S., Chen H., e.a. Chem. Commun., 1999, p. 2179.
38. Alexandre M., Dubois P. e.a. Polymer, 2002, v. 43, p. 2123.
39. Tudor J., Willington L., O'Hare D., Royan B. Chem. Commun., 1996, p. 2031.
40. Ковалева Н.Ю., Бревнов П.Н., Гринева В.Г., Кузнецов С.П., Позднякова И.В., Чвалун С.Н., Синевич Е.А., Новокионова Л.А. Высокомолек. соед. А, 2004, т. 46, № 6, с. 1045.
41. Новокионова Л.А., Бревнов П.Н., Гринева В.Г., Чвалун С.Н., Ломакин С.М., Щеголихин А.Н., Кузнецов С.П. Российские нанотехнологии, 2008, т. 3, № 5—6, с. 183.
42. Hotta S., Paul D. Polymer, 2004, v. 45, p. 7639.
43. Osman M.A., Rupp J., Suter U.W. Ibid., 2005, v. 46, p. 8202.
44. Osman M.A., Rupp J., Suter U.W. J. Mater. Chem., 2005, v. 15, p. 1298.