2U3UUSUUP 2UUFUՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 678.046.3

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

С. М. АЙРАПЕТЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армении, Ереван

Методом экструзии получены нанокомпозиты на основе сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом, полиамида 6 и их смесей, наполненных слоистым силикатом. Установлено, что в зависимости от типа полимерной матрицы могут образовываться нанокомпозиты как с интеркалированной, так и деламинированной структурой. Исследованы структуры и морфология нанокомпозитов, а также фазовые переходы между α- и γ- кристаллическими формами полиамида 6 и показано, что нанонаполнитель способствует образованию γ- формы. Показано, что введение нанонаполнителя в полимерные смеси приводит к увеличению их модуля упругости, предела текучести и прочности на разрыв.

Рис. 6, табл. 1, библ. ссылок 12.

В последние годы особый размах получили работы в области создания и изучения свойств полимерных нанокомпозитов (ПНК). Нанокомпозиты – это новый класс дисперсно-наполненных композитов, где, по крайней мере, одно из измерений дисперсных частиц наноразмерно. Большой интерес к получению полимерных нанокомпозитов обусловлен их особыми свойствами, такими, как высокая прочность, специфические электрофизические, оптические свойства и т.д. Равномерное распределение наноразмерных частиц наполнителя в полимерном связующем создает между полимером и наноразмерными элементами огромную межфазную область, структурные и динамические свойства которой существенно отличаются от свойств самой матрицы. Именно уникальная фазовая морфология и межфазные свойства отличают свойства ПНК от традиционных композитов, в которых размеры частиц наполнителя обычно равны нескольким микронам.

В зависимости от вида используемых наполнителей нанокомпозиты подразделяются на три типа: материалы, наполненные частицами, которые по всем трем направлениям наноразмерны (сферические наночастицы), либо два измерения

которых наноразмерны (нанотрубки) и, наконец, частицами, наноразмерными лишь в одном направлении (графит, фосфаты металлов, слоистые силикаты и др.).

Полимер-слоистый силикат нанокомпозиты (ПССН) представляют один из наиболее перспективных классов органо-неорганических гибридных материалов, отличающихся высокой прочностью, модулем, ударной вязкостью [1-4], термостабильностью [5], химической инертностью [6], пониженной горючестью [7] Наиболее распространенными И исследованными в и т.д. качестве слоистыми силикатами являются нанонаполнителей смектитовые глины (монтмориллонит, гекторит, сапонит), кристаллические решетки которых состоят из двумерных слоев толщиной в 1 нм, где центральными являются октаэдрические пласты оксидов алюминия или магния, конденсированными вершинами во внешние тетраэдрические силикатные пласты [8]. Поперечные размеры слоев в зависимости от типа глины колеблются от 300Е до нескольких микрон. Эти слои образуют пачки с регулярными Ван-дер-Ваальсовыми пустотами между ними, называемыми галереями. Указанные слоистые силикаты обычно содержат в этих галереях гидратированные ионы щелочных металлов, которые могут быть заменены катионами катионных поверхностно-активных веществ, таких, например, как алкиламмонийгалогениды. Такие модифицированные глины (органоглины) обладают пониженной поверхностной энергией и становятся органофильными, что улучшает их смачиваемость полимерами и позволяет вовлекать макромолекулы в межслоевое пространство слоистого нанонаполнителя. При этом могут реализоваться два типа наноструктур. Интеркалированными называются структуры, где единичная макроцепь (иногда более чем одна) интеркалируется в межслоевое пространство силиката, образуя хорошо упорядоченные полислои, с регулярно чередующимися полимерными и силикатными слоями. Когда силикатные слои полностью деламинированы и равномерно распределены в полимерной матрице, образуются, так называемые деламинированные структуры.

ПССН могут быть получены методом *in situ* интеркаляционной полимеризации, либо смешением растворов или расплавов полимеров с нанонаполнителями. Метод смешения расплавов полимеров со слоистыми силикатами, впервые сообщенное Вайа и Джианнелисом [9], определенно более привлекателен, чем два других, т. к. легко может быть реализован с применением традиционного оборудования компаудирования.

Представленное сообщение посвящено изучению свойств нанокомпозитов на основе термодинамически несовместимой смеси полиамида 6 (ПА6) с сополимером винилиденфторида с гексафторпропиленом (ВДФ-ГФП), наполненного слоистым силикатом. Известно, что ПА6 широко применяется в качестве конструкционного пластика благодаря своим прочностным свойствам, стойкости к абразивному истиранию и т.д. [10]. Однако небольшая ударная вязкость при низких температурах

и плохая атмосферостойкость несколько ограничивают его применение. Для улучшения этих свойств обычно в полиамидную матрицу вводят различные полимерные добавки, обладающие высокой эластичностью и характеризующиеся хорошей атмосферостойкостью, в частности, поливинилиденфторид [10]. Однако несовместимость ПА6 с этими добавками не позволяет в достаточной степени улучшить свойства конечных материалов.

В данной работе исследована возможность улучшения свойств несовместимых полимерных смесей путем добавок слоистых нанонаполнителей. С целью выяснения роли нанонаполнителя изучены структуры, морфология и механические характеристики как нанокомпозитов, так и ненаполненных полимерных смесей и отдельных компонентов, в них входящих.

Экспериментальная часть

В качестве компонентов полимерых смесей были использованы полиамид 6 и сополимер ВДФ-ГФП компаний "UBE Industries, Ltd." и "Atofina Chemical Co.", соответственно. Нанонаполнителем служил слоистый силикат 30В, представляющий собой природный монтмориллонит, модифицированный бис(гидроксиэтил)-метилалкил(С12-18)аммоний хлоридом, производства компании "Southern Clay Products Inc."

Нанокомпозиты были получены совмещением расплавов полимеров и их смесей со слоистым силикатом с использованием двухшнекового экструдера. Температура экструзии – 250°С, скорость вращения шнеков – 100 *об/мин*. Образцы для исследований и механических испытаний приготовлены методом инжекционного формования при температуре камеры 270°С и температуре пресс формы 100°С. Степень наполнения нанокомпозитов варьировалась от 1 до 5 масс. %.

Прочностные характеристики материалов испытаны на разрывной машине "Instron 5569" при постоянной скорости растяжения 5 *мм*/*мин*.

Морфология полимеров и структурные параметры нанокомпозитов, в частности, расстояние между слоями нанонаполнителя, были исследованы методом дифракции рентгеновских лучей (ДРЛ) в больших углах на "Scintag" дифрактометре с CuK_α источником излучения (λ=1,5405 Å) при скорости сканирования 3 °/*мин*.

Трансмиссионный электронный микроскоп ("Jeol JEM-1200EX") был использован для получения непосредственной информации о распределении частиц нанонаполнителя в матрице и морфологии полученных нанокомпозитов. Образцы толщиной 70-100 *нм* были микротомированы при криогенных температурах.

Калориметрические исследования были проведены на приборе "DSC Q1000 V7.0 Build 244" в режиме нагрев-охлаждение-нагрев, в температурном интервале от 30 до 260°С, со скоростью сканирования 10°С/*мин*.

Динамические механические свойства материалов были измерены на приборе "DMA 2980" компании ТА, при частоте осциляции 1 *Гц*, в температурном интервале 70-200° С и скорости прогрева 5° С/*мин*.

Обсуждение результатов

Для лучшего понимания влияния нанодобавок на свойства полимерных смесей было исследовано также их воздействие на физико-химические и прочностные характеристики отдельных компонентов смесей.

Распределение частиц нанонаполнителя является одним из наиболее важных факторов, определяющих свойства нанокомпозитов. Если интеркаляция полимерных цепей в межслоевое пространство силикатных слоев не реализуются, то образуется материал с фазово- разделенной структурой и свойствами, аналогичными свойствам обычных композитов. Интеркаляция макромолекул в галереи между слоями силикатов сопровождается увеличением межслоевого расстояния, что может быть зафиксировано методом ДРЛ в больших углах, по смещению соответствующих дифракционных пиков в сторону малых углов. Если силикатные слои полностью деламинированы и распределены в полимерной матрице, то характеристический пик силиката полностью исчезает. Дифрактограммы образцов исходного силиката и нанокомпозитов представлены на рис. 1 a. Сравнительно сильный характеристический пик при 5,1° для исходного силиката 30В, для нанокомпозита на основе сополимера ВДФ-ГФП смещается к 2,9°, что свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния с 17,3 до 30,4 Å, вследствие интеркаляции полимерных цепей в галереи между слоями силиката. Отсутствие в этой области пиков на дифрактограммах нанокомпозитов на основе полимерных смесей свидетельствует о том, что силикатные слои полностью деламинированы и распределены в полимерной матрице. В случае наполненного ПА6 наблюдается пик, характерный для исходного силиката, однако его незначительная интенсивность означает, что слои силиката в основном деламинированы.



Рис. 1. Дифрактограммы исходного слоистого силиката 30В, нанокомпозитов на его основе (**a**) и ненаполненных полимеров и их смеси (**б**).

(а) Исходный силикат 30В (1); нанокомпозиты на основе ПА6 (2), сополимера ВДФ-ГФП (3) и полимерной смеси ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащей 30% масс. полиамида (4). Степень наполнения нанокомпозитов 5% масс.
(б) Неформованный, порошкообразный ПА6 (1); формованные образцы ПА6 (2), сополимера ВДФ-ГФП (3) и полимерной смеси ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащей 30% масс. полиамида (4).

Известно, что наполнение и условия переработки могут влиять на кристаллическую структуру полимеров. Как следует из рис. 1 б, исходный ненаполненный порошок ПА6 имеет моноклиническую α-кристаллическую форму с характерными пиками на дифрактограммах при 20,5 и 24° [3, 11]. После инжекционного формования ненаполненного ΠА6 α-форма переходит в другую стабильную, кристаллическую форму у с пиком при 21,5° [3, 11]. После формования наполненного полиамида также в основном реализуется у-кристаллическая форма. Однако после формования ненаполненной полимерной смеси ПА6 с сополимером ВДФ-ГФП на дифрактограммах четко обозначиваются пики, присущие обеим кристаллическим формам полиамида (рис. 1 б, кр. 4). Однако, как показывает сравнение дифрактограмм, представленных на рис. 1 а и б, введение в полимерную смесь 5 масс. % силиката 30В приводит к возрастанию доли у-кристаллической формы в ПА6. Таким образом, нанонаполнитель влияет на стабильность кристаллических фаз ПА6, способствуя образованию ү-формы, возможно, по механизму гетерогенной нуклеации [3]. Однако влияния силиката 30В на морфологию сополимера ВДФ-ГФП не выявлено.

Метод трансмиссионой электронной микроскопии позволяет непосредственно наблюдать за распределением наночастиц в полимерной матрице (рис. 2 а, б). Как следует из приведенных снимков, в нанокомпозитах на основе полимерной смеси, содержащей 5 масс.% силиката 30В, действительно реализуется деламинированная структура. Более того, отчетливо видны включения сополимера ВДФ-ГФП в

полиамиде (подтверждающие несовместимость компонентов полимерной смеси), размеры которых, в основном, также не превышают 100 *нм* (лишь незначительная их часть имеет большие размеры, однако не превышающие 200 *нм*). Таким образом образуется своеобразная структура нанокомпозитов, где в полимер-полимерной нанокомпозиции равномерно распределены частицы нанонаполнителя.



Рис. 2. Снимки ТЭМ нанокомпозита на основе полимерной смеси ПВДФ-ГФП/ПА6 (содержание полиамида 70% масс.) и слоистого силиката 30В. Степень наполнения 5% масс.

Изменения в кристаллической структуре наполненных и ненаполненных смесей полимеров исследованы также методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Обычно калориметрические исследования проводят в режиме нагрев/охлаждение/нагрев и анализируют кривые, полученные при повторном нагреве. Это делается для того, чтобы удалить термическую "предысторию" формования, которую сохраняет образец при первом нагреве. Однако нас интерекристалличность образца непосредственно после совала инжекционного формования, поэтому нами были проанализированы кривые первого прогрева образцов (рис. 3).

Эндотермические пики на кривых ДСК примерно при 160°С соответствуют температурам плавления сополимера ПВДФ-ГФП. Эндотермические пики в области повышенных температур характеризуют плавление ПА6. Эти пики с основным максимумом при 219°С имеют плечо приблизительно при 222°С и относятся соответственно к температурам плавления γ - и α -кристаллических форм ПА6, т. к. известно, что α -форма характеризуется более высокой температурой плавления, чем γ [3]. Примерные расчеты показывают, что с введением нанонаполнителя в полимерную смесь доля γ -кристаллической формы по сравнению с α -формой несколько возрастает.



Рис. 3. Кривые ДСК ненаполненной полимерной смеси ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащей 70 масс.% полиамида (1) и нанокомпозита на его основе (2). Степень наполнения 1 масс.%.

Метод динамического механического анализа часто используется для изучения совместимости полимерных смесей и оценки микро- или нанодисперсности наполнителя. На кривых зависимости динамического модуля (Е) как наполненных, так и ненаполненных полимерных смесей (рис. 4 а, б) отчетливо видны два перегиба температурных интервалах, соответствующих температурам в стеклования индивидуальных компонентов полимерной смеси. При ЭТОМ наполнение полимерных смесей и компонентов их составляющих приводит к соответственному возрастанию Е'примерно на 34-41% (за исключением сополимера ВДФ-ГФП, для которого этот показатель увеличивается примерно на 15%), т. е. деламинированные и равномерно распределенные слои нанонаполнителя существенно повышают жесткость матрицы.

На кривых температурной зависимости тангенса угла механических потерь (тангенс δ) (рис. 5) ненаполненных полимерных смесей и нанокомпозитов на их основе также наблюдаются два пика, каждый из которых соответствует температурам стеклования исходных компонентов смеси (о чем однозначно свидетельствует сравнение кривых). Во всех исследованных случаях введение слоистого нанонаполнителя смещает температуры стеклования матриц в область более высоких температур, что обусловлено ограниченной сегментальной подвижностью полимерных цепей на межфазной границе.



Рис. 4. Температурная зависимость динамического модуля ненаполненных полимеров, их смесей и нанокомпозитов на их основе.

(а) Ненаполненный сополимер ВДФ-ГФП (1) и нанокомпозит на его основе (1*); ненаполненный ПА6 (2) и нанокомпозит на его основе (2*).

(б) Ненаполненные полимерные смеси ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащие 90 (1) и 70 масс.% (2) полиамида и соответствующие нанокомпозиты (1*) и (2*). Степень наполнения нанокомпозитов 5 масс.%



-100 -50 0 50 100 150 200 250 Температура (°С)

Рис. 5. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры: 1 – сополимер ВДФ-ГФП; 1^{*} – нанокомпозит на основе сополимера ВДФ-ГФП; 2 – ПА6; 2^{*} – нанокомпозит на основе ПА6; 3 – полимерная смесь ПВДФ-ГФП/ПА6 (30/70); 3^{*} – нанокомпозит на основе смеси ПВДФ-ГФП/ПА6 (30/70); 4 – полимерная смесь ПВДФ-ГФП/ПА6 (10/90); 4^{*} – нанокомпозит на основе смеси ПВДФ-ГФП/ПА6 (10/90). Степень наполнения нанокомпозитов 5 масс.%.

Известно, что свойства полимеров на межфазной границе с наполнителем и в объеме существенно разнятся. Представленные данные свидетельствуют о том, что граница раздела фаз составляет значительную часть исследуемых систем и что взаимодействие на этой границе достаточно сильное, в противном случае такие малые добавки наполнителя (максимум до 5,0 масс.%) не приводили бы к каким-либо заметным изменениям свойств матрицы.

796

Таблица

Прочностные характеристики полимерных смесей, компонентов их составляющих и нанокомпозитов на их основе

Полимерная	Степень	Модуль	Предел	Удлинение	Предел	Предельное
матрица	наполнения,	Юнга,	текучести,	при пределе	прочности	удлинение,
(соотношение	масс. %	ГПа	МПа	текучести,	на разрыв,	%
компонентов				%	МПа	
полимерной						
смеси, масс. ч.)						
ПА6	0	1,5			70,3	196
ПА6	5,0	2,4			85,0	159
ПВДФ-ГФП	0	0,8			46,0	27
ПВДФ-ГФП	5,0	0,9			41,0	36
ПВДФ-	0	1,8	73,4	5,4	77,7	188
ΓΦΠ/ΠΑ6						
(10/90)						
ПВДФ-	1,0	1,9	76,7	5,0	86,8	187
ΓΦΠ/ΠΑ6						
(10/90)						
ПВДФ-	3,0	2,3	88,3	5,0	87,4	123
ΓΦΠ/ΠΑ6						
(10/90)						
ПВДФ-	5,0	2,6	91,2	4,8	90,0	125
ΓΦΠ/ΠΑ6						
(10/90)						
ПВДФ-	0	1,6	64,5	5,7	73,6	92
ΓΦΠ/ΠΑ6						
(30/70)						
ПВДФ-	1,0	1,9	69,2	5,6	76,4	140
ΓΦΠ/ΠΑ6						
(30/70)						
ПВДФ-	3,0	2,2	77,0	5,3	84,3	109
ΓΦΠ/ΠΑ6						
(30/70)						
ПВДФ-	5,0	2,5	81,6	5,5	87,0	139
ΓΦΠ/ΠΑ6						
(30/70)						

Рис. 6 представляет поведение ненаполненных полимерных смесей и нанокомпозитов на их основе при растяжении. Кривые деформация-напряжение как для наполненных, так и ненаполненных полимерных смесей характеризуются ярко выраженным пределом текучести. После предела текучести в процессе растяжения материалов наблюдается образование шейки и побеление образца, что, как правило, бывает обусловлено крейзообразованием. Как следует из рис. 6 и таблицы, наполнение полимерных смесей (в независимости от их состава) приводит к увеличению их модуля упругости, предела текучести и прочности на разрыв. Указанные характеристики нанокомпозитов возрастают с увеличением степени наполнения. При этом, если наполнение смесей, содержащих 90 масс.%, ПА6 приводит к некоторому уменьшению относительного удлинения нанокомпозитов по сравнению с ненаполненной матрицей, то в случае смесей, содержащих 70 масс.% полиамида наблюдается обратная зависимость.



Рис. 6. Диаграммы деформация – напряжение ненаполненных смесей ПВДФ-ГФП/ПА6, содержащих соответственно 90 (1) и 70 масс. % (2) полиамида и композитов на их основе – (1*) и (2*), соответственно. Степень наполнения нанокомпозитов 5 масс.%.

Таким образом, нанокомпозиты на основе смеси, содержащей 70 масс.% ПА6, демонстрируют одновременное увеличение как жесткости, разрывной прочности, так и деформируемости материалов, что существенно отличает их от обычных композитов. Прочность может быть оценена по площади под кривой деформациянапряжение, которая представляет работу, затрачиваемую на разрушение материала. По данному критерию прочность нанокомпозита на основе полимерной смеси, содержащей 70 масс.% полиамида и 5 масс.% слоистого силиката 30В, в 1,8 раз прочнее ненаполненной матрицы. Повышенная прочность нанокомпозитов может быть обусловлена наблюдаемыми изменениями в структуре и фазовой морфологии полимерной матрицы под воздействием наночастиц, а также повышенной

798

мобильностью деламинированных слоев силиката в сравнении с частицами обычных наполнителей, имеющих микронную размерность. Повышенная мобильность деламинированных слоев силиката, обусловленная их соразмерностью с полимерными цепями, реализует новый механизм диссипации энергии при деформации нанокомпозитов [12]. Фактически наночастицы могут действовать как временные сшивки между полимерными цепями, локализуя зоны перенапряженности и тем самым тормозя рост микротрещин [12].

Таким образом, методом совмещения расплавов полимеров со слоистым силикатом получены нанокомпозиты на основе ПА6, сополимера ВДФ-ГФП и их смесей. Исследованы структуры и морфология нанокомпозитов и показано, что в зависимости от типа полимерной матрицы могут образовываться нанокомпозиты как с интеркалированной, так и деламинированной структурой. Установлено, что нанонаполнитель влияет на фазовые переходы между α - и γ - кристаллическими формами полиамида. Показано, что деламинация и равномерное распределение силикатных слоев в полимерных смесях приводит к увеличению их модуля упругости, предела текучести и прочности на разрыв.

ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ, ՄՈՐՖՈԼՈԳԻԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Մ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ

Պոլիամիդ 6 (ՊԱ 6) և վինիլիդեն ֆտորիդ-հեքսաֆտորպրոպիլեն համապոլիմեր չհամակցվող խառնուրդների և շերտավոր սիլիկատների հիման վրա էքստրուզիայի եղանակով պատրաստվել են նանոկոմպոզիտներ։ Ռենտգենյան Ճառագայթների դիֆրակցիայի և տրանսմիսիոն էլեկտրոնային միկրոսկոպիայի եղանակներով որ պոլիմերային խառնուրդներում լցոնի հաստատվել է, շերտերը լիովին տարանջատվում են առաջացնելով տարանջատված կառուցվածքով նանոկոմպոզիտներ։ Յույց է տրվել, որ նանոլցոնը ազդում է ՊԱ 6-ի α - և γ - բյուրեղային ձևերի միջև ֆազային անցումների վրա։ Ցույց է տրվել, որ սիլիկատային շերտերի լիովին տարանջատումը և հավասարաչափ բաշխումը պոլիմերային խառնուրդների ծավալում նպաստում է նրանց ամրային բնութագրերի էական աձին։

STRUCTURE, MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYMER BLENDS

S. M. HAIRAPETYAN

The polymer nanocomposites based on organoclay and immiscible blends of polyamide 6 (PA6) with copolymer of vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (VDF-HFP) have been prepared by melt compounding. The exfoliated structure in the polymer blend based nanocomposites has been confirmed by X-ray diffraction (XRD) patterns and transmission electron microscopy images. The comparative XRD and differential scanning calorimetry studies show that the introduction of silicates into polymer blends has effect on crystalline morphology of PA6 which is favorable for the formation of γ -form crystals. The changing in crystalline structure of VDF-HFP copolymer induced by the nanoparticles has not been observed. The dynamic mechanical properties of polymer blend/layered-silicate nanocomposites display a significant increase in the storage modulus indicating the stiffening effect of exfoliated and uniformly dispersed silicate layers. The shift of glass transition temperatures of nanocomposites to higher temperatures is conditioned by restriction of segmental mobility of polymer chains at interface. The well exfoliated nanocomposites show considerable improvement in modulus, yield strength and tensile strength relative to unfilled matrices. In particular the nanocomposites based on polymer blend containing 30% wt. PA6 demonstrate considerable increase in toughness with concurrent increase in stiffness. The enhanced toughness is result of morphological changes induced by nanofiller as well as the increased mobility of exfoliated silicate layers during deformation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wang Z., Pinnavia T.J. // Chem. Mater., 1998, v. 10, p. 1820.
- [2] Cho J. W., Paul D.R. // Polymer, 2001, v. 42, p. 1083.
- [3] Liu T.X., Liu Z.H., Ma K.X., Shen L., Zeng K.Y., He C.B. // Composites Sci. Tech., 2003, v. 63, p. 331.
- [4] Dietsche F., Thomann Y., Thomann R., Mulhaupt R. // J. Appl. Polymer Sci., 2000, v. 75, p. 396.
- [5] Ke Y., Long C., Qi Z. // J. Appl. Polym. Sci., 1999, v. 71, p. 1139.
- [6] Massam J., Wang Z., Pinnavia T.J., Lan T., Beall. G. // Polym. Mater. Sci. Engng., 1998, v. 78, p. 274.
- [7] Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H. // Chem. Mater., 2000, v. 12, p. 1866.
- [8] Alexandre M., Dubois P. // Mater. Sci. Engng., 2000, v. 28, p. 1.
- [9] Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P. // Chem. Mater., 1993, v. 5, p. 1694.
- [10] Kim K.J., Cho H. W., Yoon K.J. // Eur. Polymer J., 2003, v. 39, p. 1249.
- [11] Avlar S., Qiao Yu. // Composites, Part A, 2005, v. 36, p. 624.
- [12] Shah D., Maiti P., Gunn E., Shmidt D.E., Jiang D.D., Batt C.A., Giannelis E.P. // Adv. Mater., 2004, v. 16, №14, p. 1173.

800