

Полимер-матричные нанокompозиты, содержащие минеральные наночастицы: синтез, свойства, применение

Г.И. Лазоренко, А.С. Каспржицкий, Д.В. Ольховатов, А.В. Кухарский
ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения»

Аннотация: В статье представлен систематический обзор последних достижений в области разработки полимер-матричных нанокompозитов, содержащих волокнистые (группа сепиолита-пальгорскита) и ненабухающие (группа каолинита-серпентина) глинистые минералы, а также их модифицированные формы, получаемые с использованием поверхностных реакций с органическими и неорганическими веществами. Проведен анализ научных трендов и современного уровня исследований в этой области, с особым акцентом на влияние типов и форм рассматриваемых минеральных наполнителей на свойства нанокompозитов для различных применений.

Ключевые слова: полимерные нанокompозиты, глинистые минералы, каолинит, галлуазит, сепиолит, пальгорскит.

Введение

Полимерные нанокompозиты, содержащие модифицированные или нативные формы глинистых минералов, в последние два десятилетия являются одной из наиболее динамично-развивающихся областью нанотехнологий, с которой связаны большие перспективы развития самых разных отраслей промышленности [1]. С каждым годом расширяется круг научно-технических задач, связанных с использованием этих нанокompозитов. Уже сравнительно давно, начиная с середины 90-х годов [2], изделия из полимер-матричных нанокompозитов, содержащих глинистые минералы (далее ПМНГ) применяются в различных отраслях технологической и экологической сфер деятельности. Среди разнообразных примеров их применения достаточно назвать конструктивные элементы в автомобильной промышленности [1], барьерные покрытия [3], очистку водных сред от загрязнений [4], получение катализаторов [5] и носителей химических веществ [6], удаление загрязняющих атмосферу примесей [7]. В настоящее время этот вид материалов, наряду с углеродными нанотрубками

и графеном, стал одним из доминирующих типов наполнителей полимерных нанокомпозитов, занимающих ~90% от общего объема мирового рынка [8].

На раннем этапе развития этого направления интерес к исследованиям ПМНГ в значительной степени был сфокусирован на природных глинистых минералах со слоистой структурой типа 2:1, в частности, монтмориллоните, что объясняется, вероятно, глубокой изученностью химии его поверхности и потенциала использования в качестве интеркалята [9]. Для создания смектит-содержащих полимерных нанокомпозитов используют способность монтмориллонита и других слоисто-силикатных наполнителей этой группы интеркалировать в межслоевое пространство мономеров и полимеры с последующей эксфолиацией частиц минерального наполнителя на монослой, тем самым достигая диспергирования наночастиц в полимерной матрице [10] и обеспечивая после завершения процесса полимеризации комплекс улучшенных эксплуатационных свойств нанокомпозита. Используя вышеупомянутые особенности монтмориллонита, к настоящему времени синтезированы и комплексно исследованы нанокомпозиты на основе почти всех видов полимерных матриц. Результаты этих исследований широко освещены в научной литературе и систематизированы в многочисленных обзорах [11 - 15].

В гораздо меньшей степени это относится к волокнистым и ненабухающим глинистым минералам, несмотря на то, что в последнее время, по мере развития технологии нанокомпозитов, этим минералам уделяется достаточно пристальное внимание многочисленных исследователей. Если 10-20 лет назад в сфере ПМНГ в качестве нанонаполнителя доминировал монтмориллонит, то в последнее десятилетие эта тенденция начинает менять направление в сторону волокнистых и ненабухающих глинистых минералов [16, 17]. Прежде всего, это касается каолинита, галлуазита, сепиолита и палыгорскита.

В последнее десятилетие, направление научных исследований, связанное с созданием полимер-матричных нанокомпозитов, содержащих ненабухающие и волокнистые глинистые минералы, развивается со стремительной скоростью. Получен огромный теоретический и экспериментальный материал, который нуждается в обобщении и систематизации. Подавляющее большинство опубликованных научных обзоров в области ПМНГ относится к монтмориллонит-наполненным полимерам [11 - 15]. При этом относительно мало обзорных статей посвящено вопросам применения ненабухающих и волокнистых глинистых минералов. Несколько обзоров были опубликованы с фокусом на конкретные биомедицинские применения этих нанокомпозитов [6, 17, 18]. Известные работы по обобщению структуры и свойств полимерных нанокомпозитов, содержащих волокнистые минералы [16, 17, 19], учитывая высокую динамику роста публикационной активности в этой области исследований, требуют актуализации. Незначительно освещены вопросы получения и применения каолинит-содержащих полимерных нанокомпозитов [20]. Все это свидетельствует о том, что состояние, структура, динамика, тенденции и перспективы развития сферы научной и производственной деятельности, к которой относятся полимер-матричные нанокомпозиты, содержащие ненабухающие и волокнистые глинистые минералы (главным образом - каолинит, галлуазит, сепиолит и палыгорскит) как отдельные характерные группы нанонаполнителей полимеров, требуют нового информационного анализа.

В настоящей работе, в отличие от других обзорных статей на аналогичную тему, поставлена цель представить библиометрический анализ научных трендов, современного уровня исследований и перспектив развития в этой области, с особым акцентом на влияние типов и форм рассматриваемых наполнителей различных групп глинистых минералов на

свойства нанокompозитов для различных применений. Освещены технологические особенности и перспективы развития направления полимерных нанокompозитов, содержащих ненабухающие и волокнистые глинистые минералы.

Методы

Систематический литературный обзор документального потока в области полимер-матричных композитов, содержащих ненабухающие и волокнистые глинистые минералы, был проведен посредством широкого библиометрического исследования научных публикациях в базе данных Scopus. Выбор в пользу Scopus, как источника анализируемой информации, был продиктован тем, что данный ресурс на сегодняшний день является самой обширной реферативной базой данных и предлагает доступ к качественной междисциплинарной релевантной информации. Был изучен документопоток за период 1987-2017 г. Отбор публикаций производился по ключевым словам, содержащимся в названиях, аннотациях и ключевых словах. Для формирования поисковых запросов применялось предписание: ("composite" or "nanocomposite" or "polymer" or "bionanocomposite") and ("kaolinite" or "halloysite" or "sepiolite" or "palygorskite").

Результаты и обсуждение

Результаты поиска в информационном массиве Scopus показали, что в период 1987-2017 гг. отражено около 1.7 тыс. научных работ, относящихся к полимер-матричным композитам, содержащим ненабухающие и волокнистые глинистые минералы, опубликованных в более чем 160 наиболее значимых периодических изданиях. Динамика публикационной активности в этой области исследований приведена на рис. 1.



Рис. 1. – Динамика публикационной активности в области полимер-матричных композитов, содержащих ненабухающие и волокнистые глинистые минералы

Проведенный в базе данных Scopus анализ потока публикаций по годам печати показывает, что в период до 2007 г. интерес к полимер-матричным нанокомпозитам, содержащим ненабухающие и волокнистые глинистые минералы, оставался эпизодическим. Однако, примечательно, что начиная с 2007 года, в этом направлении исследований отмечается факт экспоненциального роста публикуемой литературы с удвоением каждые 3 года (рис. 1).

Первые упоминания о возможности получения полимер-матричных композитов, наполненных ненабухающими глинистыми минералами группы каолинита и серпентина относятся к 1988 г., когда Sugahara с соавторами [21] обнаружил, что в органоглинистом комплексе каолинит-ацетат аммония, интеркалированное органическое вещество может быть вытеснено акрилонитрилом с последующей его полимеризацией. Позже с использованием каолинита были получены интеркалированные

наноккомпозиты на основе других полимерных матриц, включая нейлон 6 [22], этиленвиниловый спирт [23], полианилин [24]. Качественный скачок в этом направлении, обеспечил Gardolinski и Lagaly (2005) [25], первыми добившиеся полной эксфолиации каолинита путем диспергирования в толуоле каолинит/*n*-октадециламина. Этот результат существенным образом стимулировал дальнейшее развитие исследований в этой области в направлении синтеза эксфолиированных наноккомпозитов, содержащих минералы каолинитовой группы. Примерами таких работ могут являться полученный Rehim с соавторами (2010) наноккомпозит на основе поли(амидоамина) и каолинита, последовательно интеркалированного *N*-метилформамидом, метанолом и додециламином [26]; наноккомпозит на основе линейного полиэтилена низкой плотности, полученный Хие с соавторами (2011) с использованием эксфолиированного путем термического разложения мочевины диккита [27]; поли(этиленоксид)/каолинит композит, полученный Zhen с соавторами (2017) с использованием эксфолиированного посредством ультразвуковой обработки комплекса каолинит-мочевина [28], и ряд других работ [20].

Активно развивающаяся с середины 2000-х годов сфера "зеленых полимеров" из-за экологических соображений законодательства ряда стран, стимулировала дополнительный рост научного и технологического интереса к волокнистым глинистым минералам, потенциально являющимися перспективными нанонаполнителями для формирования необходимого комплекса механических и барьерных свойств биоразлагаемых полимеров. Начиная с 2008 года, активно развивается направление наноккомпозитов с матрицей из полисахаридов [29, 30], в частности, целлюлозы, крахмала и хитозана [31]. Было показано, что полисахариды имеют высокую степень сродства с сепиолитом и палыгорскитом, а их взаимодействие осуществляется посредством водородной связи и водных мостиков между

гидроксильными группами и молекулами воды внешних поверхностей минералов и функциональными группами биополимеров [16, 17]. Значительное количество научных исследований было посвящено созданию нанокомпозитов на основе биоразлагаемых полимеров, например, полилактида [32, 33], поликапролактона [34, 35], а также натурального и синтетического каучука [36 - 38]. Из рис. 2 видно, что следом эпоксидными связующими, на вышеупомянутые типы полимерных матриц приходится наибольшее количество публикаций из анализируемой выборки полимеров.

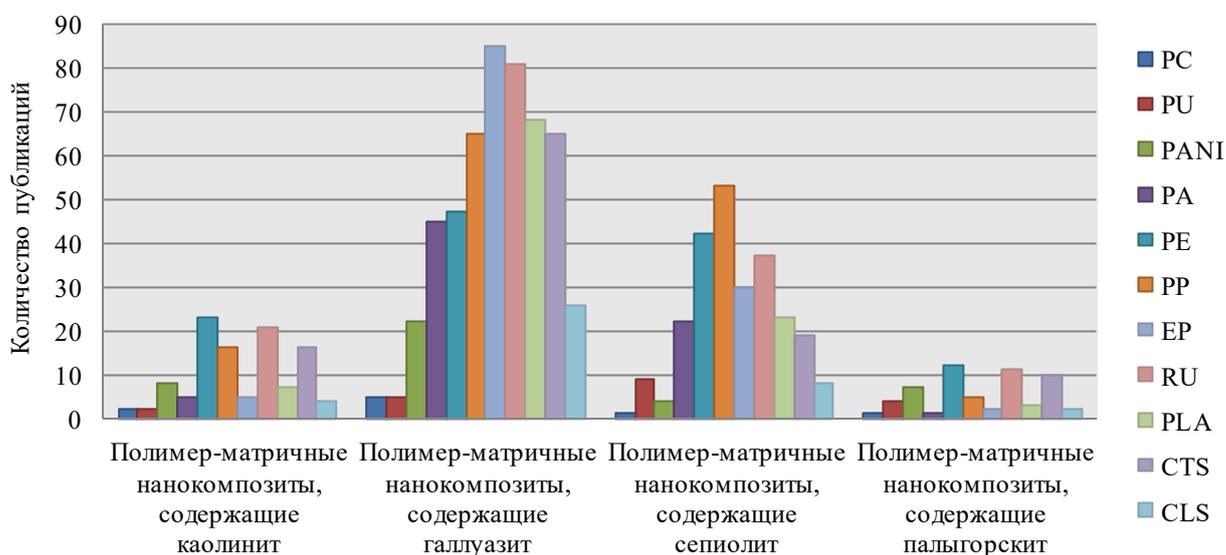


Рис. 2. – Типы полимерных матриц в композитах, содержащих ненабухающие и волокнистые глинистые минералы. Обозначения: PC – Polycarbonate; PC – поликарбонат; PU – полиуретан; PANI – полианилин; PE – полиэтилен; PP – полипропилен; EP – эпоксидные связующие; RU – каучук; PLA – полилактид; CTS – хитозан; CLS – целлюлоза.

Результаты проведенных к настоящему времени научных исследований свидетельствуют о том, что диапазон возможных практических применений полимерных нанокомпозитов, содержащих ненабухающие и волокнистые

глинистые минералы, весьма широк. Количество исследований, проводимых по данной тематике, увеличилось не только по годам, но и по диапазону предметных областей науки. Кроме того, наблюдается чрезвычайно широкая мультидисциплинарность публикаций. Большая часть рассматриваемых документов по тематической направленности отнесена к области пленок и покрытий различного функционального назначения (23%) – от антибактериальных покрытий медицинской техники и инструментов до антикоррозионной защиты металлических поверхностей. На втором месте документы, относящиеся к области систем доставки и контролируемого высвобождения лекарственных средств (14%). Значительное число разработок и исследований осуществляется в области катализа (12%), адсорбции (10%), носителей различных веществ (10%), мембран (7%), огнезащитных материалов (6%) и др.

Некоторые примеры работ из этих и других областей, где также ведутся исследования по разработке полимер-матричных нанокompозитов, содержащих ненабухающие и волокнистые глинистые минералы, детально рассмотрены ниже.

Su с соавторами (2017) [39] силилированием 3-аминопропилтриэтоксисилана на поверхности механически измельченного каолинита и последующим добавлением его в эпоксидную смолу добились улучшения термической стабильности и температуры стеклования нанокompозита каолинит/эпоксидная смола. Авторами было показано, что значения коэффициента теплового расширения уменьшались с увеличением концентрации минерального наполнителя.

Zhang и соавторами (2016) [40] исследовано влияние размера и концентрации частиц наполнителя на термическую стабильность интеркалированных в расплаве композитов из стирол-бутадиенового каучука (SBR) и каолинита, силилированного бис- (γ -триэтоксисилил-пропил)-

тетрасульфидом. Полученный композит показал значительное улучшение термической стабильности по сравнению с исходным SBR. Температура разложения композита каолинит/SBR постепенно увеличивалась с уменьшением размера частиц и увеличением их концентрации. Улучшение механических свойств и термической стабильности композита каолинит/SBR объясняется высокой степенью диспергации частиц каолинита в эластомерной матрице и сильным взаимодействием частиц каолинита и полимерных цепей, которые ограничивали их подвижность.

Аналогичные результаты получены Zhang и соавторами (2014) [41], исследовавшими термическую стабильность нанокompозитов на основе каолинита различной фракции и стирол-бутадиенового каучука. Авторами показано, что увеличение размера частиц каолинита не выгодно для образования кристаллической модификации углерода в процессе пиролиза и оказывает отрицательное влияние на улучшение термической стабильности каолинит/SBR нанокompозитов.

Композиты полипиррол/каолинит с максимальной проводимостью $9,0 \times 10^{-2}$ См/см были получены путем химической полимеризации *in situ* с использованием FeCl_3 в качестве окислителя [42]. На проводимость и содержание полипиррола в композитах влияли концентрации окислителя и HCl.

Среди большого числа электропроводящих материалов, достаточно широкое применение имеет поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT), относящийся к классу органических проводящих полимеров тиофенового ряда, и представляющий высокий интерес ввиду высокой стабильности его электрохимических свойств. Rosas-Aburto (2015) [43] способом суспензионной полимеризации в водном растворе с использованием галлуазитовых нанотрубок (HNT) и персульфата аммония в качестве окислителя получил композит PEDOT/HNT. Автором было показано, что

PEDOT полимеризуется как на внешней поверхности минерала, так и внутри пор нанотрубок, обеспечивая увеличение электропроводности почти в четыре раза, и температуры термической деградации почти на 200 °С.

Ли и соавторами (2017) [44] получен электропроводящий наполнитель на основе галлуазитовых нанотрубок и полипиррола (PPy/HNT), приготовленный путем добавления хлорида железа (в качестве окислителя) в равномерно диспергированные в водной дисперсии пиррола галлуазитовые нанотрубки. Дисперсии PPy/HNT были использованы авторами для приготовления нанокompозита на основе карбоксилированного бутадиен-стирольного (xSBR) латекса методами смешивания в растворе и литья под давлением. Было показано, что проводимость xSBR/PPy/HNT композитов существенно зависит от концентрации нанонаполнителя. При 10% содержании PPy/HNT, проводимость материала возрастает до $1,82 \times 10^{-4}$ См/м. Также оказалось, что наряду с электропроводностью, добавление PPy/HNT существенно повышает прочность на растяжение, модуль Юнга и динамический модуль упругости SBR.

Проводящий композит полианилин/каолинит был получен путем химической полимеризации *in situ* с использованием дихромата калия в качестве окислителя [45]. Исследованы изменения проводимости композита в зависимости от мольного отношения анилин/окислитель, температуры и концентрации HCl. Содержание полианафина и проводимость композита достигали максимальных значений при 7,3% и $24,6 \times 10^{-3}$ См/м соответственно. Увеличение проводимости композита с увеличением концентрации кислоты можно объяснить кристалличностью полианафина в композите. При низких концентрациях кислоты электростатическое отталкивание между одними и теми же заряженными единицами цепей заставляет цепи образовывать линейную конформацию.

Batistella и соавторами (2016) [46] изучено влияние поверхностной модификации каолинита трисиланол изооктил полиэдрическим олигосилсесквиоксаном на термическую стабильность и огнестойкость композита на основе полипропилена. Показано, что включение 30 мас.% каолинита повышает термическую стабильность на ~20 °С по сравнению с не наполненным полимером.

Zhu и соавторами (2016) [47] получен гидрогелевый нанокомпозит палыгорскит/поли(акриловая кислота) с использованием палигорскита, поверхностно-функционализированного (3-аминопропил)триэтоксисиланом и (3-меркаптопропил)триметоксисиланом. Разработанный нанокомпозитный гидрогель показал чрезвычайно высокую адсорбционную способность по отношению к метиленовому синему - 833,9 мг/г. При этом, частицы полученного гидрогелевого нанокомпозита обладали способностью стабильной диспергации в воде, образуя после адсорбции красителя крупные агрегаты, перспективные в качестве высокоэффективного адсорбента.

Обобщение результатов известных работ показывает, что волокнистые и ненабухающие глинистые минералы имеют ряд специфических особенностей (таблица №1), делающих их потенциально привлекательными для использования в качестве нанонаполнителей полимеров.

Галлуазит и палыгорскит-сепиолитовая группа глинистых минералов, обладает ярко выраженными сорбционными, реологическими и каталитическими свойствами, которые связаны с их волокнистой структурой, большой площадью поверхности, пористостью, морфологией кристаллов, структурой и составом [48]. В отличие от полимерных нанокомпозитов на основе смектита, взаимодействие волокнистых глинистых минералов внутри полимерной матрицы осуществляется преимущественно через внешнюю поверхность частиц. Однако в некоторых случаях полимерные цепи также способны проникать в структурные туннели сепиолита [49].

Таблица № 1

Отличительные особенности некоторых представителей глинистых минералов групп каолинита-серпентина и сепиолита-пальгорскита [1,10,17,50].

Характеристики	Каолинит	Галлуазит	Сепиолит	Пальгорскит
Структурный тип	1:1 с планарной структурой	1:1 с трубчатой структурой	2:1 с ленточной структурой	2:1 с ленточной структурой
Обобщенная химическая формула	$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4(H_2O)$	$Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$	$Si_8Mg_8O_{20}(OH)_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O$
Удельная площадь поверхности, м ² /г	5-20	20-85	270-340	120-170
Плотность, г/см ³	2,6	2,15-2,6	2,0-2,3	2,0-2,3
Емкость катионного обмена, мг·экв/100 г	1-15	10-40	25-40	30-40

Каолинит примечателен тем, что его нецентросимметричная структура открывает возможность ацентричной интеркаляции [20]. Диспергирование слоев каолинита в полимерной матрице способно привести к сильному ориентационному взаимодействию между постоянными диполями слоев каолинита и функциональными группами полимера. Также важной особенностью каолинита является тот факт, что одна из его базальных поверхностей покрыта гидроксильными группами, которые являются потенциальными сайтами связывания с органическими молекулами с целью создания функциональных асимметричных наногибридных комплексов.

Выводы

Проанализировав весь массив публикаций за исследуемый период в сфере полимер-матричных нанокомпозитов, содержащих ненабухающие и волокнистые глинистые минералы, видно, что в целом эта область исследований давно перешла от типичного предмета инженерных исследований, основанных на эмпирических методологиях, к приоритетной области научных фундаментальных исследований. Исследования, направленные в основном на поиск путей синтеза полимерных нанокомпозитов, постепенно трансформировались в исследования соотношений между структурными характеристиками и физико-механическими свойствами нанокомпозитов. Потребность в более глубоком понимании эмпирических данных существенно стимулировала разработку теоретических исследований, связанных с фундаментальными аспектами взаимодействия в системе "полимер-минеральный нанонаполнитель". В настоящее время в масштабах промышленного производства ПМНГ все еще получают в очень небольших объемах. Тем не менее, в среднесрочной перспективе можно ожидать широкое внедрение этих материалов на рынок, поскольку они отвечают нескольким важным потребностям рынка композитов на основе крупнотоннажных полимеров, наиболее значимыми из которых являются усиление упругих свойств полимерных матриц, повышение устойчивости к термической деструкции и огнестойкости.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-2210.2017.8 (Договор от 22.02.2017 г. №14.W01.17.2210-МК).

Литература

1. K. Moumita, A. Bhowmick Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges // Progress in Polymer Science. 2015. № 51. pp. 127-187.

2. A. Okada, A. Usuki The chemistry of polymer-clay hybrids // Materials Science and Engineering. 1996. № 3. pp. 109–115.
 3. A. Arora, G.W. Padua Review: Nanocomposites in food packaging // Journal of Food Science. 2010. № 75(1). pp. R43-R49.
 4. E. I. Unuabonah, A. Taubert Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment // Applied Clay Science. 2014. № 99. pp. 83-92.
 5. P. Kar, A. Nayak, Y.P. Bhoi, B.G. Mishra Preparation and catalytic application of sulfonated PVA-Zr-pillared clay nanocomposite materials towards one pot synthesis of hexahydropyrimidines // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. № 223. pp 176-186.
 6. Y. Lvov, E. Abdullayev Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents // Progress in Polymer Science. 2013. № 38(10-11). Pp. 1690-1719.
 7. W. Wang, J. Xiao, X. Wei, J. Ding, X. Wang, C. Song Development of a new clay supported polyethylenimine composite for CO₂ capture // Applied Energy. 2014. № 113. Pp. 334-341.
 8. J. Koo Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites. Cambridge : Cambridge University Press, 2016. pp. 648-692.
 9. А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна. Квантово-химическое исследование сорбционных свойств катионзамещенных форм монтмориллонита // Инженерный вестник Дона. 2015. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3170
 10. M. Alexandre, P. Dubois Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // Materials Science and Engineering. 2000. № 28. pp. 1–63.
 11. S. Pavlidou, CD. Papaspyrides A review on polymer-layered silicate nanocomposites // Progress in Polymer Science. 2008. № 33. pp. 1119–1198.
-

12. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes // *Advances in Polymer Science*. 1999. № 138. pp. 107–147.
 13. M. Biswas, S. Sinha Ray Recent progress in synthesis and evaluation of polymer—montmorillonite nanocomposites // *Advances in Polymer Science*. 2001. № 135. pp. 167–221.
 14. S.S. Ray, M. Okamoto Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // *Progress in Polymer Science*. 2003. № 28. pp. 1539–1641.
 15. A. Usuki, N. Hasegawa Polymer-clay nanocomposites // *Advances in Polymer Science*. 2005. № 179. pp. 135–195.
 16. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, F.M. Fernandes Fibrous Clay Mineral–Polymer Nanocomposites // *Developments in Clay Science*. 2013. № 5. pp. 721-741.
 17. А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна. Теоретическое исследование интеркаляции каолинита полярными апротонными растворителями // *Инженерный вестник Дона*. 2015. №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3176
 18. T.S. Gaaz, A.B. Sulong, M.N. Akhtar, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.A. Al-Amiery Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites // *Molecules*. 2015. № 20(12). pp. 22833-22847.
 19. M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite // *Progress in Polymer Science*. 2014. № 39(8). pp. 1498-1525.
 20. C. Detellier, S. Letaief Kaolinite–Polymer Nanocomposites // *Developments in Clay Science*. 2013. № 5. pp. 707-719.
-

21. Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda, C. Kato Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite // *Clays and Clay Minerals*. 1998. № 36. pp. 343–348.

22. A. Matsumura, Y. Komori, T. Itagaki, Y. Sugahara, K. Kurada Preparation of a kaolinite-nylon 6 intercalation compound // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2001. № 74. pp. 1153–1158.

23. L. Cabedo, E. Giménez, J.M. Lagaron, J.J. Saura, R. Gavara Development of EVOH-kaolinite nanocomposites // *Polymer*. 2004. № 45(15). pp. 5233-5238.

24. T. Itagaki, Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda Synthesis of a kaolinite-poly(b-alanine) intercalation compound // *Journal of Materials Chemistry*. 2001. № 11. pp. 3291–3295.

25. J.E.F.C. Gardolinski, G. Lagaly Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination // *Clay Minerals*. 2005. № 40. pp. 547–556.

26. M.H.A. Rehim, A.M. Youssef, H.A. Essawy Hybridization of kaolinite by consecutive intercalation: Preparation and characterization of hyperbranched poly(amidoamine)-kaolinite nanocomposites // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. № 119(3). pp. 546-552.

27. B. Xue, P. Zhang, Y. Jiang, M. Sun, D., Liu, L., Yu Preparation and characterization of linear low-density polyethylene/dickite nanocomposites prepared by the direct melt blending of linear low-density polyethylene with exfoliated dickite // *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. № 120(3). pp. 1736-1743.

28. R. Zhen, Q.-W. Chi, X.-Y. Wang, K. Yang, Y.-S. Jiang, F.-F. Li, B. Xue Preparation and characterization of poly(ethylene-oxide)/kaolinite composite electrolyte // *Acta Polymerica Sinica*. 2017. № 8. pp. 1312-1319.

29. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder Bionanocomposites // *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 2008. pp. 1–28.

30. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder Progress in bionanocomposite materials // Annual review of nanoresearch. 2010. pp. 149–89.
31. S. Dumitriu Polymeric biomaterials. New York : Marcel Dekker, 2002. 1184 p.
32. B.-H. Luo, C.-E. Hsu, J.-H. Li, L.-F. Zhao, M.-X. Liu, X.-Y. Wang, C.-R. Zhou Nano-composite of poly(L-lactide) and halloysite nanotubes surface-grafted with L-lactide oligomer under microwave irradiation // Journal of Biomedical Nanotechnology. 2014. № 9(4) pp. 649-658.
33. M. Liu, M. Pu, H. Ma Preparation, structure and thermal properties of polylactide/sepiolite nanocomposites with and without organic modifiers // Composites Science and Technology. 2012. № 72(13). pp. 1508-1514.
34. M. Lahcini, S. Elhakioui, D. Szopinski, B. Neuer, A. El Kadib, F. Scheliga, M. Raihane, F.J. Baltá Calleja, G.A. Luinstra Harnessing synergies in tin-clay catalyst for the preparation of poly(ϵ -caprolactone)/halloysite nanocomposites // European Polymer Journal. 2016. № 81. pp. 1-11.
35. G. Nitya, G.T. Nair, U. Mony, K.P. Chennazhi, S.V. Nair In vitro evaluation of electrospun PCL/nanoclay composite scaffold for bone tissue engineering // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2012. № 23(7). pp. 1749-1761.
36. S.Y. Shen, M. Yang, S.L. Ran, F. Xu, Z. Wang Preparation and properties of natural rubber/palygorskite composites by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension // Journal of Polymer Research. 2006. № 13. pp. 469–473.
37. Q. Tang, F. Wang, X. Liu, M. Tang, Z. Zeng, J. Liang, X. Guan, J. Wang, X. Mu Surface modified palygorskite nanofibers and their applications as reinforcement phase in cis-polybutadiene rubber nanocomposites // Applied Clay Science. 2016. № 132-133. pp. 175-181.
-

38. N. Othman, S.N.A. Muttalib, N.I. Ismail The Effect of Surface Modification on the Properties of Palygorskite Filled Natural Rubber Nanocomposite // *Macromolecular Symposia*. 2017. № 371(1). pp. 35-43.
39. L. Su, X. Zeng, H. He, Q. Tao, S. Komarneni Preparation of functionalized kaolinite/epoxy resin nanocomposites with enhanced thermal properties // *Applied Clay Science*. 2017. № 148. pp. 103-108.
40. Y. Zhang, Q. Liu, S. Zhang, Y. Zhang, Y. Liang, P. Liang Characterization of kaolinite/styrene butadiene rubber composite: Mechanical properties and thermal stability // *Applied Clay Science*. 2016. № 124–125. pp. 167-174.
41. Y. Zhang, Q. Liu, J. Xiang, R. L. Frost Thermal stability and decomposition kinetics of styrene-butadiene rubber nanocomposites filled with different particle sized kaolinites // *Applied Clay Science*. 2014. № 95. Pp. 159-166.
42. H. Acar, M. Karakışla, M. Saçak Preparation and characterization of conductive polypyrrole/kaolinite composites // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2013. № 16(3). pp. 845-850.
43. A. Rosas-Aburto, I.A. Gabaldón-Saucedo, F. Espinosa-Magaña and others Intercalation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) within halloysite nanotubes: Synthesis of composites with improved thermal and electrical properties // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. № 218. pp. 118-129.
44. Y. Liu, M. Liu Conductive carboxylated styrene butadiene rubber composites by incorporation of polypyrrole-wrapped halloysite nanotubes // *Composites Science and Technology*. 2017. № 143. pp. 56-66.
45. N.G. Duran, M. Karakışla, L. Aksu, M. Saçak Conducting polyaniline/kaolinite composite: Synthesis, characterization and temperature sensing properties // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. № 118(1). pp. 93-98.
-

46. M. Batistella, B. Otazaghine, R. Sonnier, C. Petter, J.-M. Lopez-Cuesta Fire retardancy of polypropylene/kaolinite composites // Polymer Degradation and Stability. 2016. № 129. pp. 260-267.

47. L. Zhu, J. Guo, P. Liu, S. Zhao Novel strategy for palygorskite/poly(acrylic acid) nanocomposite hydrogels from bi-functionalized palygorskite nanorods as easily separable adsorbent for cationic basic dye // Applied Clay Science. 2016. № 121–122. Pp. 29-35.

48. E. Galán Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays // Clay Minerals. 1996. № 31. pp. 443-453.

49. E. Ruiz-Hitzky, E. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite // Journal of Materials Chemistry. 2001. № 11. pp. 86–91.

50. F. Bergaya, G.Lagaly Handbook of Clay Science Elsevier, 2013. 813 p.

References

1. K. Moumita, A. Bhowmick Progress in Polymer Science. 2015. № 51. Pp.127-187.

2. A. Okada, A. Usuki Materials Science and Engineering. 1996. № 3. pp. 109–115.

3. A. Arora, G.W. Journal of Food Science. 2010. № 75(1). pp. R43-R49.

4. E. I. Unuabonah, A. Taubert Applied Clay Science. 2014. № 99. pp. 83-92.

5. P. Kar, A. Nayak, Y.P. Bhoi, B.G. Microporous and Mesoporous Materials. 2016. № 223. pp.176-186.

6. Y. Lvov, E. Abdullayev Progress in Polymer Science. 2013. № 38(10-11). pp. 1690-1719.

7 W. Wang, J. Xiao, X. Wei, J. Ding, X. Wang, C. Applied Energy. 2014. № 113. pp. 334-341.

8 J. Koo Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites. Cambridge: Cambridge University Press, 2016. pp. 648-692.



9. A.S. Kasprzhitskii, G.I. Lazorenko, V.A. Yavna. Inzenernyj vestnik Dona (Rus). 2015. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3170
 10. M. Alexandre, P. Dubois Materials Science and Engineering. 2000. № 28. pp. 1–63.
 11. S. Pavlidou, CD. Papaspyrides Progress in Polymer Science. 2008. № 33. pp.1119–1198.
 12. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias Advances in Polymer Science. 1999. № 138. pp. 107–147.
 13. M. Biswas, S. Sinha Ray Advances in Polymer Science. 2001. № 135. pp. 167–221.
 14. S.S. Ray, M. Okamoto Progress in Polymer Science. 2003. № 28. pp. 1539–1641.
 15. A. Usuki, N. Advances in Polymer Science. 2005. № 179. pp. 135–195.
 16. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, F.M. Fernandes Developments in Clay Science. 2013. № 5. Pp. 721-741.
 17. A.S. Kasprzhitskii, G.I. Lazorenko, V.A. Yavna. Inzenernyj vestnik Dona (Rus). 2015. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2015/3176
 18. T.S. Gaaz, A.B. Sulong, M.N. Akhtar, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.A. Molecules. 2015. № 20(12). pp. 22833-22847.
 19. M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou Progress in Polymer Science. 2014. № 39(8). pp. 1498-1525.
 20. C. Detellier, S. Letaief Developments in Clay Science. 2013. № 5. pp. 707-719.
 21. Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda, C. Kato Clays and Clay Minerals. 1998. № 36. pp. 343–348.
 22. A. Matsumura, Y. Komori, T. Itagaki, Y. Sugahara, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2001. № 74. pp. 1153–1158.
-



23. L. Cabedo, E. Giménez, J.M. Lagaron, J.J. Saura, R. Polymer. 2004. № 45(15). pp. 5233-5238.
 24. T. Itagaki, Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda Journal of Materials Chemistry. 2001. № 11. pp. 3291–3295.
 25. J.E.F.C. Gardolinski, G. Lagaly Clay Minerals. 2005. № 40. pp. 547–556.
 26. M.H.A. Rehim, A.M. Youssef, H.A. Essawy Materials Chemistry and Physics. 2010. № 119(3). pp. 546-552.
 27. B. Xue, P. Zhang, Y. Jiang, M. Sun, D., Liu, L., Yu Journal of Applied Polymer Science. 2011. № 120(3). pp. 1736-1743.
 28. R. Zhen, Q.-W. Chi, X.-Y. Wang, K. Yang, Y.-S. Jiang, F.-F. Li, B. Xue Acta Polymerica Sinica. 2017. № 8. pp.1312-1319.
 29. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 2008. pp. 1–28.
 30. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder Annual review of nanoresearch. 2010. pp. 149–89.
 31. S. Dumitriu Polymeric biomaterials. New York: Marcel Dekker, 2002. 1184 p.
 32. B.-H. Luo, C.-E. Hsu, J.-H. Li, L.-F. Zhao, M.-X. Liu, X.-Y. Wang, C.-R. Zhou Journal of Biomedical Nanotechnology. 2014. № 9(4) pp. 649-658.
 33. M. Liu, M. Pu, H. Ma Composites Science and Technology. 2012. № 72(13). pp. 1508-1514.
 34. M. Lahcini, S. Elhakioui, D. Szopinski, B. Neuer, A. El Kadib, F. Scheliga, M. Raihane, F.J. Baltá Calleja, G.A. Luinstra European Polymer Journal. 2016. № 81. pp. 1-11.
 35. G. Nitya, G.T. Nair, U. Mony, K.P. Chennazhi, S.V. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2012. № 23(7). pp. 1749-1761.
 36. S.Y. Shen, M. Yang, S.L. Ran, F. Xu, Z. Wang Journal of Polymer Research. 2006. № 13. pp. 469–473.
-

37. Q. Tang, F. Wang, X. Liu, M. Tang, Z. Zeng, J. Liang, X. Guan, J. Wang, X. Mu Surface modified palygorskite nanofibers and their applications as reinforcement phase in cis-polybutadiene rubber nanocomposites // Applied Clay Science. 2016. № 132-133. pp. 175-181.
 38. N. Othman, S.N.A. Muttalib, N.I. Ismail Macromolecular Symposia. 2017. № 371(1). Pp.35-43.
 39. L. Su, X. Zeng, H. He, Q. Tao, S. Komarneni Applied Clay Science. 2017. № 148. pp. 103-108.
 40. Y. Zhang, Q. Liu, S. Zhang, Y. Zhang, Y. Liang, P. Liang Applied Clay Science. 2016. № 124–125. pp. 167-174.
 41. Y. Zhang, Q. Liu, J. Xiang, R. L. Frost Applied Clay Science. 2014. № 95. pp. 159-166.
 42. H. Acar, M. Karakışla, M. Saçak Materials Science in Semiconductor Processing. 2013. № 16(3). pp. 845-850.
 43. A. Rosas-Aburto, I.A. Gabaldón-Saucedo, F. Microporous and Mesoporous Materials. 2015. № 218. pp. 118-129.
 44. Y. Liu, M. Liu Composites Science and Technology. 2017. № 143. pp. 56-66.
 45. N.G. Duran, M. Karakışla, L. Aksu, M. Saçak Materials Chemistry and Physics. 2009. № 118(1). pp. 93-98.
 46. M. Batistella, B. Otazaghine, R. Sonnier, C. Petter, J.-M. Lopez-Cuesta Polymer Degradation and Stability. 2016. № 129. Pp.260-267.
 47. L. Zhu, J. Guo, P. Liu, S. Zhao Applied Clay Science. 2016. № 121–122. pp. 29-35.
 48. E. Galán Clay Minerals. 1996. № 31. pp. 443-453.
 49. E. Ruiz-Hitzky, E. Journal of Materials Chemistry. 2001. № 11. pp. 86–91.
 50. F. Bergaya, G.Lagaly Handbook of Clay Science Elsevier, 2013. 813 p.
-