

УДК 541.64:532.2

СТРУКТУРА ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА Na^+ -МОНТМОРИЛЛОНИТЕ СЛОЕВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И СОВМЕСТИМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГЛИНЫ С ПОЛИОЛЕФИНАМИ¹

© 2005 г. В. А. Герасин*, Ф. Н. Бахов*, Н. Д. Мерекалова*,
Ю. М. Королев*, Н. Р. Fischer**, Е. М. Антипов*

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

** TNO/TPD Materials Center
De Wielen 6, P.O. Box 595, 5600 AN Eindhoven, the Netherlands

Поступила в редакцию 20.10.2004 г.
Принята в печать 30.03.2005 г.

Изучена адсорбция поверхностно-активных веществ в межслоевых промежутках природного слоевого алюмосиликата Na^+ -монтмориллонита. Методами РСА и компьютерного моделирования определено изменение межплоскостного расстояния в глине и идентифицирована структура формирующегося слоя в зависимости от типа и количества модификатора. ПАВ, содержащие две длинные алифатические цепи, образуют на поверхности силикатных пластин упорядоченные кластеры, в которых часть молекул химически связана с глиной, а остальные удерживаются силами взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Как следствие, общее количество сорбируемого глиной вещества может превышать емкость катионного обмена глинистого минерала. Изучена совместимость модифицированной глины с полиолефинами в зависимости от структуры сформированного слоя модификатора. Показано, что слои, имеющие более совершенную структуру, не обеспечивают экспансию глины или существенного интеркалирования цепей полимеров в межплоскостное пространство. Установлена оптимальная структура формирующегося слоя модификатора, позволяющая достигать значительного интеркалирования цепей ПЭ в межслоевые пространства глины и даже ее экспансию в маленизированном ПП при получении композитов смешением в расплаве.

ВВЕДЕНИЕ

Данное исследование является продолжением наших работ по созданию нанокомпозитов на основе природной глины и практически важных промышленных полимеров [1, 2].

Из всего многообразия существующих в природе слоевых силикатов наиболее перспективным наполнителем полимеров является монтмориллонитовая глина, способная в определенных условиях расслаиваться на отдельные пластины толщиной порядка 1 нм и диаметром 20–250 нм [3]. Именно такое высокодисперсное вещество с ярко выраженной анизотропией формы должно быть особенно эффективным армирующим эле-

ментом при введении в полимеры. Для достижения хорошей совместимости органического и неорганического компонентов (изначально термодинамически не совместимых) и обеспечения проникновения макромолекул в пространства между силикатными слоями на поверхность частиц наполнителя и в его межплоскостные пространства адсорбируют различные ПАВ [4, 5]. В результате сорбции объемных органических катионов и десорбции малых ионов натрия (как, например, это имеет место в случае Na^+ -монтмориллонита) происходит увеличение межплоскостного расстояния в пластинах глины [6], как правило, легко регистрируемое методом РСА.

Модификация поверхности глины позволяет, во-первых, разрушить агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката. Во-вторых, сформировать в результате адсорбции ПАВ органофильт

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-32717 и 04-03-32052).

E-mail: gerasin@ips.ac.ru (Герасин Виктор Анатольевич).

ные слои, снижающие поверхностную энергию на границе раздела фаз и тем самым способствующие проникновению макромолекул в межплоскостные пространства глины. В-третьих, достичь такого уровня адгезионного взаимодействия на поверхности наполнителя, который необходим для создания высоких физико-механических характеристик конечного материала. И, наконец, обеспечить "прикрепление" катализатора на внешнюю или внутрислоевую поверхность частиц наполнителя при создании нанокомпозита посредством такого метода, как, например, полимеризационное совмещение.

Анализ литературных данных показывает, что особенности формирования слоев модификаторов, их структура и свойства ранее подробно не изучались. О структуре ПАВ, заполняющих межслоевые пространства, как правило, судили лишь предположительно, оценивая изменение межплоскостного расстояния модифицированной глины по смещению в малоугловую область базальных рефлексов на рентгенограмме [3–5]. Однако именно характер структуры молекул модификатора и, как следствие, плотность их упаковки в межслоевом пространстве определяет величину расстояния между силикатными пластинами и, в конечном счете, отвечает за способность поверхностного слоя совмещаться с полимерной матрицей, т.е. создавать благоприятные условия для интеркаляции макромолекул в межслоевые пространства. В частности, в теоретических работах [7–9], посвященных изучению влияния структуры слоя ПАВ на термодинамическую совместимость привитых к поверхности силикатных пластин молекул ПАВ и полимера, прямо указано на ключевую роль данного вопроса при создании нанокомпозиционных материалов на основе полимеров с неполярными цепями и слоевых силикатов.

Цель настоящей работы – исследование возможности структурно контролируемого создания на поверхности пластин и в межплоскостных пространствах природной глины, Na^+ -монтмориллонита (ММТ), различных слоев модификаторов, обеспечивающих условия для интеркаляции полимеров и, в пределе, эксфолиации глины на отдельные пластины.

Для реализации указанной цели необходимо установить взаимосвязь между структурой молекул ПАВ, их способностью адсорбироваться на

глине, количеством адсорбированного ПАВ, упаковкой формирующихся в межплоскостных пространствах ММТ органофильных слоев и расстоянием между силикатными пластинами, с одной стороны, и возможностью интеркаляции в них макромолекул, с другой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Изучали природную глину ММТ с емкостью катионного обмена (**ЕКО**) 95 мг-экв/100 г. В качестве модификаторов использовали диоктадецилдиметиламмоний бромид (**ДОДАБ**), 99% чистоты, производства "Acros Organics" и цетилтриметиламмоний бромид (**ЦТАБ**), 98% чистоты, производства "Carl Roth., Karlsruhe".

Совместимость модифицированного ММТ определяли со следующими веществами: глицерин (марка Д-98, ГОСТ 6824-96), гексадекан (ч., ТУ 6-69-3659-74), ПЭ с $M_w = 700$ производства фирмы "Polysciences Inc.", ПЭО с $M_w = 4 \times 10^4$ производства фирмы "Ferak Berlin", блок-сополимер ПЭО-ПЭ с $M_w = 570$, ПЭНД с $M_w = 3 \times 10^5$, малеинизированный олигомер полипропилена Licomont AR 504 (**ОМПП**) производства фирмы "Clariant GmbH", малеинизированный полипропилен (**МПП**) Polybond 3002 (содержание малеинового ангидрида 0.2 мас. %) производства "Uniroyal Chemical Crompton".

Методы исследования и препарирование образцов

Основные методы исследования (РСА и ДСК) описаны ранее [1, 2]. УФ-спектры растворов ПАВ регистрировали на спектрофотометре "Specord UV-VIS" (Германия). Пробы растворов отбирали пипеточными дозаторами П1 производства фирмы "Labsystem" (Финляндия).

Перед проведением модификации ММТ супензию глины в воде гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А (Россия) в течение 5 мин. Образцы для РСА готовили, нанося дозатором супензию модифицированной глины на предметное стекло с последующей сушкой в вакуумном шкафу в течение 3 ч при комнатной температуре.

Для исследования процессов интеркаляции молекул, моделирующих полимерные системы, на

предметные стекла с нанесенными слоями модифицированного ММТ прикашивали смеси глицерин–этиловый спирт или гексадекан–гексан (в соотношении 1 : 9). После этого образцы сушили в вакуумном шкафу в течение 3 ч при комнатной температуре до полного удаления гексана и этилового спирта. Для изучения совместимости ММТ с низкомолекулярными полимерами готовили смеси при 120°C (160°C для ОМПП) на предметном стекле, периодически перемешивая их в течение 30 мин. Смешение с высокомолекулярными полимерами ПЭНД и МПП осуществляли в смесителе плунжерного типа при температуре 160–180°C в течение 15 мин.

Экспериментальное определение концентрации ПАВ в растворах

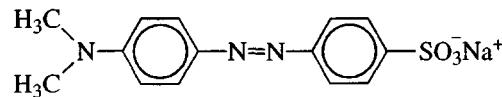
Адсорбцию ПАВ на ММТ проводили из водных растворов. Поскольку известные способы определения концентрации четвертичных солей в водных растворах довольно сложны [10], для оценки количества ПАВ, адсорбированного на глине, была разработана относительно простая, но достаточно прецизионная методика, основанная на принципах, изложенных ниже.

В растворах ПАВ может наблюдаться как поглощение света отдельными молекулами в видимом и УФ-диапазоне световых волн, так и его рассеяние мицеллярными образованиями. Интенсивность рассеяния и диапазон длины волн, в котором оно происходит, зависят от размера и концентрации мицелл ПАВ. Известно, что для некоторых водных растворов длинноцепочечных ПАВ, например гомологов четвертичных солей аммоний–йода, в УФ-области спектра обнаруживается резкое изменение поглощения при достижении ККМ [11]. По концентрационной зависимости УФ-спектров поглощения определяли ККМ длинноцепочечных алкиламмонийкарбоксилатов в органических растворителях [12].

Как было показано в работе [13], для диметилдиоктадециламмоний йода в ацетонитриле характерны четкие полосы поглощения в области 205 и 245 нм. ДОДАБ в том же растворителе, как оказалось, имеет две размытые полосы поглощения слабой интенсивности при 185–220 нм. Электронные переходы метильных групп лежат в дальнем УФ-диапазоне [14], поэтому наблюдаемые полосы поглощения соответствуют $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходам

неподеленной пары электронов соответствующих галогенид-ионов. Однако в водных растворах характеристические полосы поглощения этих веществ не фиксируются, поскольку спектр поглощения самой воды перекрывает полосы поглощения молекул ПАВ.

Взаимодействию алкиламмониевых ПАВ с молекулами красителей (метилоранж, небесно-голубой FF эозин, дихлорфенолиндофенол и другие) в водных растворах посвящено достаточно много работ. Чаще всего для связывания с катионоактивными ПАВ использовался метилоранж (МО) или, что одно и то же, 4-(4-(диметиламино)фенилазо)бензолсульфокислота



Полоса поглощения МО в водной среде находится при $\lambda_{\max} = 475$ нм [15]. При образовании комплекса МО с катионоактивными ПАВ полоса поглощения смещается в коротковолновую область. Образование комплекса происходит вследствие электростатического взаимодействия отрицательно заряженной сульфогруппы молекул красителя с катионными центрами ПАВ. Помимо электростатических взаимодействий существенную роль играют гидрофобные взаимодействия неполярных групп ПАВ и красителя. Согласно работе [16], энтропийный фактор при комплексообразовании таких систем является определяющим.

При исследовании взаимодействия соединений $(\text{C}_n)_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Br}^-$ ($n = 14–16$) с МО в водной среде было обнаружено, что положение полосы поглощения комплекса наблюдается в области 370–390 нм. Отмечено, что при уменьшении концентрации в органической среде связанного красителя $[\text{МО}] : [\text{ПАВ}]$ от 1 : 10 до 1 : 500 полоса поглощения смещается на 20 нм в коротковолновую область [15, 17]. Смещение полосы поглощения от его “нормального” значения может иметь место благодаря переходу молекул красителя в параллельную ориентацию на поверхности мицелл и возникновению нового вида взаимодействия агрегированных молекул красителя – между ароматическими кольцами соседних азобензольных молекул. Такого рода взаимодействия были описаны в системе, содержащей комплексы полиэтиленамина с ацильными производными МО [18].

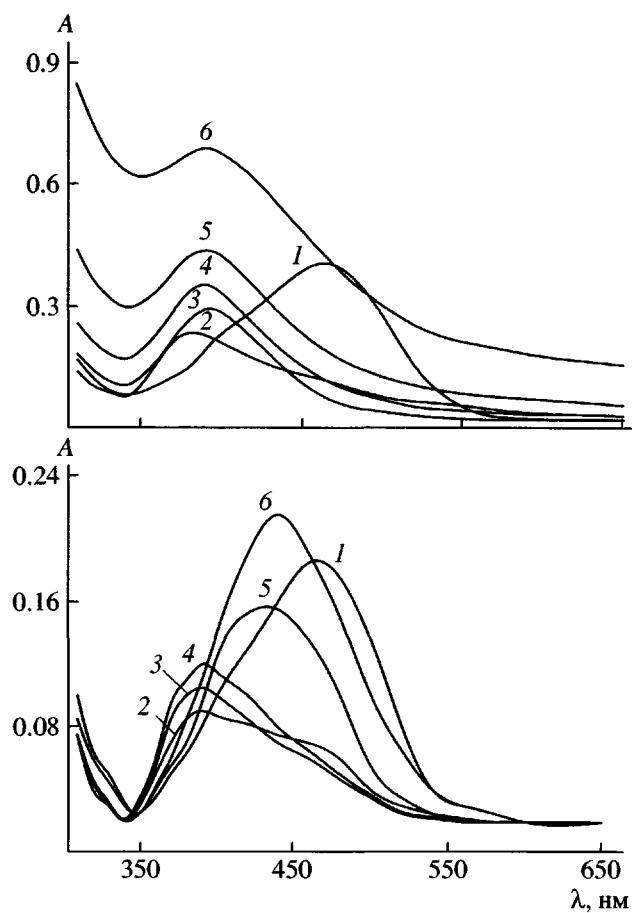


Рис. 1. Спектры поглощения комплексов ДОДАБ–МО (а) и ЦТАБ–МО (б). $[МО] = 1.25 \times 10^{-5}$ (а) и 6.25×10^{-6} моль/л (б). $[ДОДАБ] = 0$ (1), 1.25×10^{-5} (2), 1.25×10^{-4} (3), 2.5×10^{-4} (4), 5×10^{-4} (5) и 1.25×10^{-3} моль/л (6); $[ЦТАБ] = 0$ (1), 7.5×10^{-5} (2), 1.875×10^{-5} (3), 3.75×10^{-4} (4), 7.5×10^{-4} (5) и 1.5×10^{-3} моль/л (6). Длина оптического пути 1.0 см, $T = 20^\circ\text{C}$.

Можно также предположить, что при малом соотношении связанного МО и мицелл ПАВ агрегация молекул красителя отсутствует, т.е. молекулы красителя расположены одиночно.

Положение полосы поглощения λ_{\max} комплекса МО с молекулами ПАВ зависит также от температурного режима [15].

В настоящей работе мы выбрали метод обнаружения модификаторов, основанный на взаимодействии ПАВ с молекулами красителя МО. Количество ДОДАБ и ЦТАБ определяли по зависимости интенсивности в максимуме полосы поглощения комплекса ПАВ–МО от концентрации ПАВ в системе. Преимуществом данного ме-

тода является доступность реагентов, использование относительно простого оборудования, возможность определения точного количества ПАВ, находящегося в мицеллах, а также хорошая чувствительность при определении концентрации ПАВ в растворе.

Ввиду наличия множества факторов, влияющих на положение и интенсивность полосы поглощения комплекса ПАВ–МО, условия проведения испытаний для построения калибровочной кривой и определения концентрации модификаторов после адсорбции были стандартизированы. Использовали раствор индикатора МО с концентрацией 2.5×10^{-5} моль/л, полученный разбавлением стандартного раствора (5.0×10^{-4} моль/л), который, в свою очередь, готовили растворением 0.188 г вещества в 170 мл H_2O .

Таким же образом были приготовлены системы ДОДАБ и ЦТАБ в воде с известными концентрациями ПАВ в системе. Все растворы готовили при нагревании до $\sim 70^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании. В 4 мл каждой системы ДОДАБ– H_2O добавляли 4 мл раствора МО (2.5×10^{-5} моль/л), а в систему ЦТАБ– H_2O (6 мл) – 2 мл раствора МО. Полученный раствор помещали в кварцевую кювету толщиной 1 см и записывали спектр поглощения раствора относительно кюветы с водой. На рис. 1 приведены спектры поглощения комплексов ДОДАБ–МО и ЦТАБ–МО.

По результатам определения интенсивности в максимумах поглощения комплексов ПАВ–МО при постоянном количестве индикатора в растворе были построены калибровочные зависимости интенсивности поглощения A от концентрации ПАВ в растворе c (рис. 2), по которым можно определить количество модификатора в системе. Каждая зависимость описывается уравнением прямой. Для ДОДАБ величина $A = 0.225 + c \times 348.98$, коэффициент корреляции $r = 0.9994$; для ЦТАБ $A = 0.085 + c \times 87.933$, $r = 0.9980$.

Методика приготовления модифицированного ММТ

Органофильный ММТ готовили по методике, предложенной в работе [19]. Модификацию Na^+ -монтмориллонита ДОДАБ осуществляли следующим образом: ММТ (0.25 г) диспергировали в 500 мл дистilledированной воды, ДОДАБ ($0.631 \text{ г}, 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л) растворяли в 400 мл го-

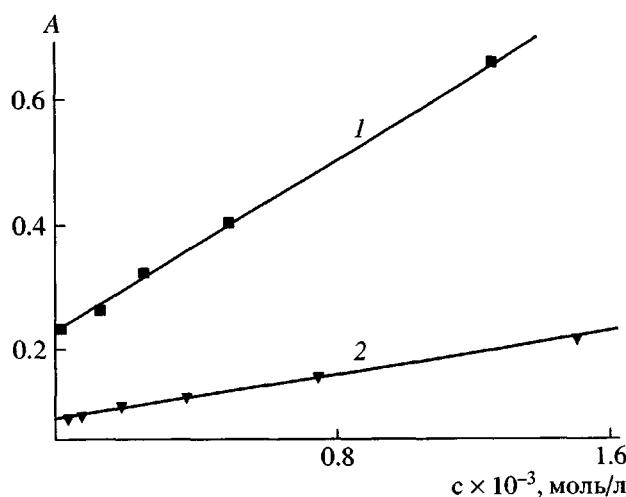


Рис. 2. Калибровочные зависимости интенсивности поглощения (в максимумах) комплексов ДОДАБ–МО (1) и ЦТАБ–МО (2) от концентрации ПАВ в системе при $[МО] = 1.25 \times 10^{-5}$ (1) и 6.25×10^{-5} моль/л (2).

рячей воды ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) при постоянном перемешивании. Затем горячий раствор модификатора добавляли рассчитанными порциями к диспергированной в воде глине при постоянном перемешивании. Модификацию Na^+ -монтмориллонита ЦТАБ осуществляли аналогичным образом: ЦТАБ (0.3650 г, 2.5×10^{-3} моль/л) растворяли в 400 мл горячей воды ($70\text{--}80^\circ\text{C}$) при постоянном перемешивании. Для проведения сорбции больших количеств модификатора готовили более концентрированный раствор ЦТАБ (10^{-2} моль/л), растворяя 0.3645 г вещества в 100 мл воды при температуре около 70°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция модификаторов

На рис. 3 приведены изотермы сорбции ДОДАБ и ЦТАБ на ММТ, на которых можно выделить три основных участка. Первый участок на изотерме характеризует полное поглощение модификатора глиной вплоть до выхода на плато насыщения (второй участок). На втором участке изотермы при увеличении концентрации ПАВ в растворе его сорбция не происходит. В случае ДОДАБ концентрация ПАВ в растворе, при которой заканчивается этот участок, равна 3.0×10^{-4} моль/л (кривая 1), а для ЦТАБ – около

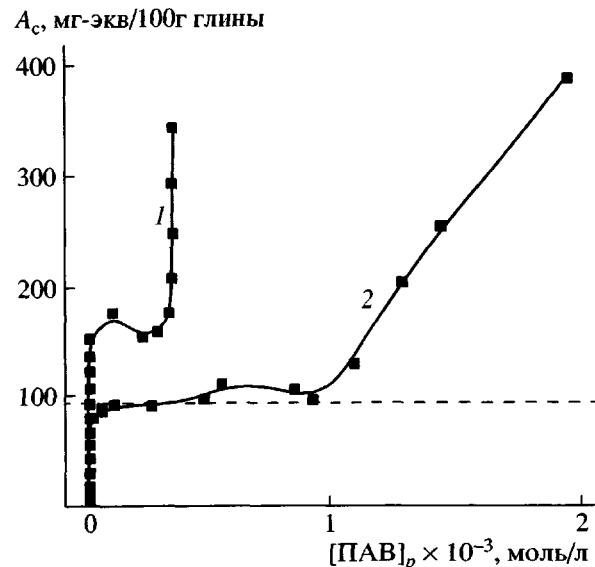


Рис. 3. Изотермы сорбции ДОДАБ (1) и ЦТАБ (2). $[ПАВ]_p$ – равновесная концентрация ПАВ в водной среде, A_c – количество сорбированного ПАВ. Штриховая линия соответствует ЕКО глины.

1.0×10^{-3} моль/л (кривая 2). Третий участок изотермы отвечает дальнейшей сорбции ПАВ, обусловленной либо формированием мицеллоподобных структур на внешней поверхности пластин слоевого силиката, либо образованием двух или более органических слоев в пространстве между силикатными пластинами (межплоскостном пространстве) глины. Полученные изотермы сорбции аналогичны кривым, приведенным в других работах по адсорбции азотсодержащих катионных ПАВ на глинистых минералах [20–22].

Общее количество сорбируемого вещества при сорбции ДОДАБ и ЦТАБ почти в 4 раза превышает ЕКО глинистого минерала. Определенное в работе [20] количество ионов Na^+ в воде при сорбции четвертичных аминов не превышало 0.8 от ЕКО глины, что подтверждает существенное нарушение эквивалентности обмена катионов Na^+ . Так как общее количество сорбируемого ПАВ значительно превышает ЕКО глинистого минерала, можно предположить, что кроме процесса замещения катионов Na^+ на четвертичный амин происходит сверхэквивалентная сорбция, связанная с проявлением ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия между молекулами ПАВ, в результате которых в межслоевом

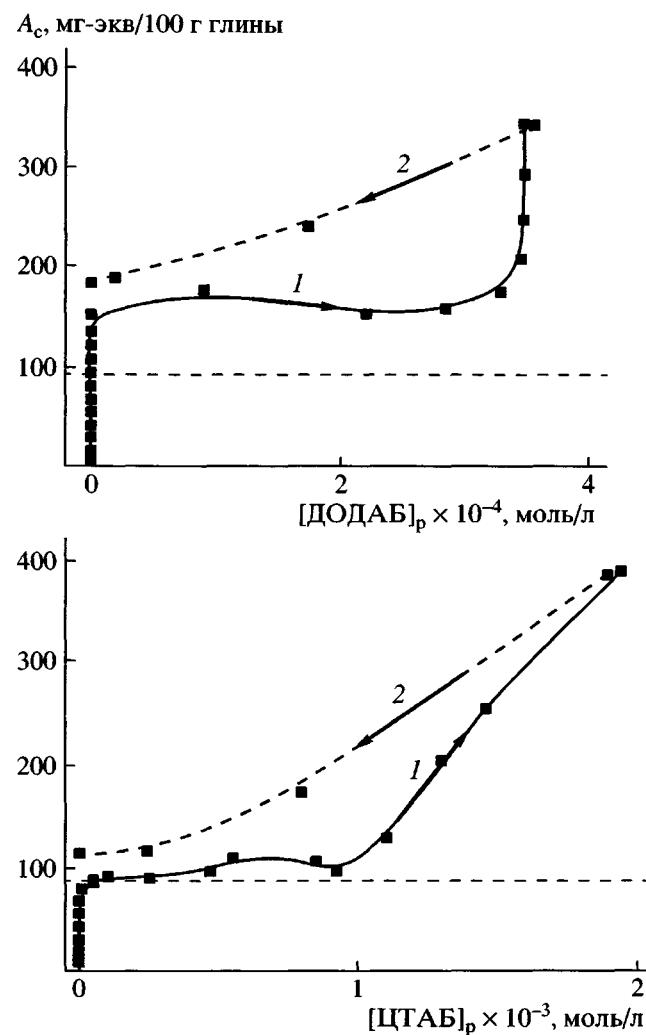


Рис. 4. Изотермы сорбции (1) и десорбции (2) ДОДАБ (а) и ЦТАБ (б) на ММТ.

пространстве могут образовываться упорядоченные структуры.

На начальном участке изотермы сорбции ДОДАБ (рис. 3, кривая 1) наблюдается полное поглощение ПАВ из раствора глиной вплоть до количества ПАВ, превышающего ЕКО глины почти в 2 раза. Примечательно, что в случае сорбции диоктадецилдиметиламмоний хлорида насыщение также наступает при количестве поглощенного ПАВ, двукратно превышающем ЕКО глины [20].

Необходимо отметить, что при достижении поглощенного глиной количества модификатора 0.5–1.0 от величины ЕКО увеличивается гидрофобность глины, что проявляется в изменении объема осадка в воде. При дальнейшем повыше-

нии количества сорбированного ДОДАБ модифицированная глина вновь становится гидрофильной.

При десорбции (после многократной отмычки дистиллированной водой до нулевой концентрации модификатора в растворе) количество ДОДАБ, которое остается на слоистом силикате, примерно равно двойной величине ЕКО глины (рис. 4а). Следовательно, в межслоевом пространстве слоистого силиката формируется достаточно устойчивая не растворимая в воде структура, образованная молекулами модификатора. Оставшееся количество ДОДАБ превышает ЕКО глины, поэтому можно предположить, что часть молекул модификатора заместила катионы Na^+ с обменных позиций, а другая связана с ними силами лиофильного (ван-дер-ваальсового) взаимодействия.

Дальнейшая сверхэквивалентная сорбция молекул ДОДАБ (свыше 2.0 от ЕКО Na^+ -монтмориллонита) может быть связана с образованием мультислойной мицеллоподобной структуры на внешней поверхности пластин, а не в межпакетном пространстве. Молекулы модификатора, формирующие указанные слои, недостаточноочно прочно связаны с поверхностью глины и поэтому способны переходить обратно в водный раствор, что подтверждается изотермой десорбции ДОДАБ (рис. 4а, кривая 2).

Основное отличие изотермы сорбции ЦТАБ (рис. 3, кривая 2) заключается в том, что плато насыщения достигается при количестве модификатора, равном ЕКО глины. Второй подъем на изотерме начинается при равновесных концентрациях ЦТАБ, практически совпадающих с его ККМ (9.5×10^{-4} моль/л).

В интервале поглощенного количества ЦТАБ 0.75–1.0 от ЕКО глины, как и в случае сорбции ДОДАБ, наблюдается значительное увеличение гидрофобности. При дальнейшей сорбции ЦТАБ поверхность ММТ вновь становится гидрофильной.

При десорбции ЦТАБ с поверхности глины (рис. 4б, кривая 2) количество модификатора, которое остается на слоистом силикате, практически равно ЕКО Na^+ -монтмориллонита.

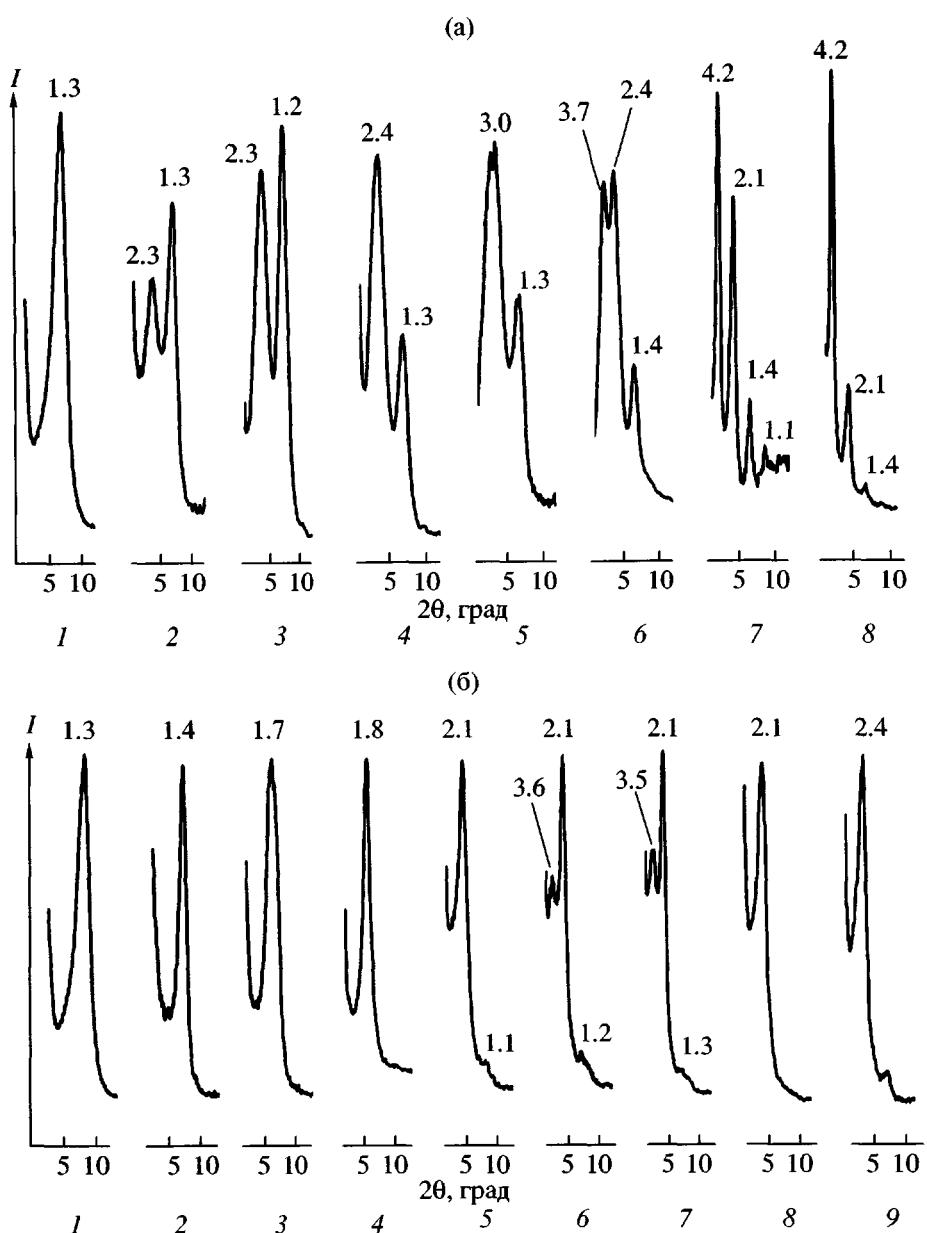


Рис. 5. Рентгенограммы модифицированного ММТ с разным количеством сорбированного ПАВ: а – ДОДАБ, $\phi = 0$ (1), 0.10 (2), 0.25 (3), 0.50 (4), 0.75 (5), 1.00 (6), 2.00 (7) и 3.60 (8); б – ЦТАБ, $\phi = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.00 (5), 1.05 (6), 1.10 (7), 2.00 (8) и 3.80 (9).

Здесь и на рис. 10 и 12 цифры над рефлексами соответствуют межплакетному расстоянию в ММТ (нм).

Структура органофильтральных слоев

Методами РСА в режиме съемки “на отражение” было изучено влияние количества адсорбированного ДОДАБ на изменение межплоскостного расстояния ММТ. На рис. 5а представлены рентгенограммы модифицированного ММТ, содержащего различное количество ДОДАБ. Здесь и далее количество сорбированного ПАВ выражено в виде доли от ЕКО глины ϕ , которая без-

размерна и имеет смысл степени заполнения глины модификатором. При сорбции даже небольшого количества ДОДАБ ($\phi = 0.1$) на рентгенограмме наблюдали появление нового базального рефлекса с межплакетным расстоянием около 2.3–2.4 нм, при этом пик, соответствующий чистой глине (1.25 нм), сохраняется. Данное наблюдение свидетельствует о том, что на начальных этапах сорбции ДОДАБ в глине присутствуют кристаллиты с разным расстоянием

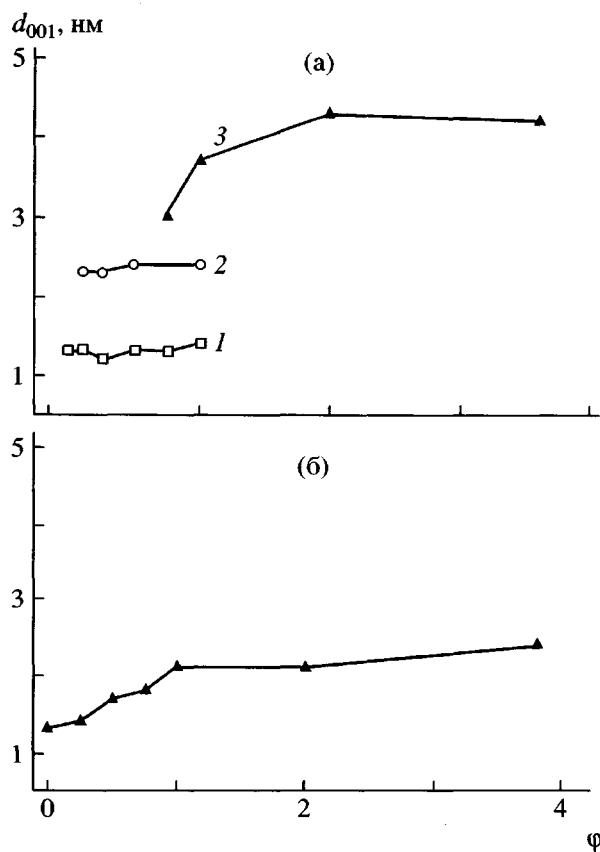


Рис. 6. Межпакетные расстояния d_{001} в модифицированном ММТ в зависимости от количества сорбированного ДОДАБ (а) и ЦТАБ (б). а – слой чистого ММТ (1), “псевдомонослой” (2), бислой (3).

между силикатными пластинами (смешаннослойная структура).

При повышении количества сорбированного ДОДАБ от $\phi = 0.10$ до $\phi = 0.75$ происходит перераспределение интенсивности между “новым” и “старым” рефлексами: интенсивность у первого возрастает, а у второго уменьшается (рис. 5а, кривые 2–5). Когда степень заполнения глины модификатором достигает или превышает 0.75, наблюдается расщепление нового рефлекса и формирование дополнительного пика с межплоскостным расстоянием порядка 3.7 нм, который при $\phi \sim 1.0$ (рис. 5а, кривая 6) уже надежно разрешается. Насыщение глины до $\phi \geq 2.0$ приводит к увеличению межпакетного расстояния до ~ 4.2 нм (рис. 5а, кривые 7, 8). Все промежутки между силикатными пластинами становятся равновеликими и периодически чередующимися в пространстве, на что указывает наличие как минимум четы-

рех порядков отражения базальных рефлексов на рентгенограмме.

На рис. 5б представлены рентгенограммы модифицированного ММТ, содержащего различное количество ЦТАБ. При сорбции небольшого количества ЦТАБ ($\phi = 0.25$) на рентгенограмме наблюдалась вместо рефлекса, характерного для чистой глины (1.2 нм), только один новый базальный рефлекс с межплоскостным расстоянием около 1.7 нм (в отличие от ДОДАБ, при сорбции которого формируется смешаннослоистая структура). Возможно, последнее связано с меньшим размером молекул ЦТАБ, что повышает вероятность их проникновения в межслоевое пространство глины. С увеличением количества сорбированного ЦТАБ ϕ от 0.25 до 1.00 (рис. 5б, кривые 1–3) межпакетное расстояние нового рефлекса возрастает с 1.7 до 2.1 нм.

Дальнейшая сорбция ЦТАБ глиной вплоть до концентрации ПАВ в воде 10^{-3} моль/л происходит незначительно (рис. 3, кривая 2). Однако на рентгенограммах модифицированной глины имеется новый рефлекс небольшой интенсивности, который соответствует межплоскостному расстоянию около 3.6 нм. При дальнейшей сорбции ЦТАБ почти до $\phi = 4.0$ данный рефлекс на рентгенограммах отсутствует (рис. 5б, кривые 7, 8). Отнесение этого рефлекса на основании имеющихся у нас результатов пока затруднительно.

На рис. 6а приведены межплоскостные расстояния, наблюдавшиеся в модифицированной молекулами ДОДАБ глине, в зависимости от суммарного количества модификатора. Увеличение межплоскостного расстояния в модифицированной ДОДАБ глине происходит дискретно. По-видимому, это обусловлено тем, что при раздвижении части силикатных слоев ММТ первыми порциями сорбированного модификатора существенно повышается доступность обменных позиций в этих слоях для относительно объемных молекул ДОДАБ. При степени заполнения порядка 0.1–0.5 происходит формирование “псевдомонослоя” (см. работу [4]) молекул ПАВ (рис. 6а, кривая 2). В результате наблюдается скачкообразное увеличение максимального межпакетного расстояния от значения 1.2 нм, отвечающего чистой глине, до ~ 2.2 нм. При достижении $\phi = 0.5$ –1.0 максимальное межплоскостное расстояние также скачкообразно возрастает (рис. 6а, кривая 3), но уже до

3.7–4.2 нм, и при дальнейшей сорбции больше не изменяется. Иными словами, в пространстве между силикатными пластинами формируются бислой молекул ДОДАБ. При этом до $\phi = 1.0$ сохраняются слои, имеющие межпакетные расстояния как у чистой глины – 1.2 нм (рис. 6а, кривая 1). Следует отметить, что скачкообразное увеличение расстояния между силикатными пластинами глины происходит на величину, не кратную толщине или длине алифатической цепи.

На рис. 6б представлена зависимость межпакетного расстояния модифицированной глины от количества сорбированного ЦТАБ. Значение $d_{001} = 1.7$ –1.8 нм соответствует увеличению межпакетного расстояния глины на толщину двух алифатических цепей. В этой точке формируется бислой, в котором углеводородные цепи ПАВ расположены параллельно плоскости силикатных пластин. Последующий рост межпакетного расстояния ещё на ~0.4 нм свидетельствует о формировании более сложной упаковки молекул ЦТАБ (“псевдотрислой”), в которой алифатические цепочки лежат в три слоя, расположенных параллельно пластинам глины. При этом полярные группы ЦТАБ занимают обменные позиции на глине.

Методом ДСК были изучены теплофизические свойства ММТ, содержащего различные количества сорбированных модификаторов. Из анализа термограмм глины модифицированной ДОДАБ следует, что при малом заполнении ПАВ поверхности глины ($\phi = 0.25$) не наблюдается никаких признаков плавления ПАВ (рис. 7а, кривая 3). Небольшое отклонение от базовой линии на термограмме отвечает выделению из ММТ связанной воды. Однако уже при степени заполнения $\phi = 0.75$ на кривой ДСК появляется небольшой эндо-максимум, соответствующий плавлению структуры, которую, как мы предполагаем, образуют молекулы модификатора в межплоскостном пространстве ММТ (рис. 7а, кривая 4). При увеличении ϕ до 1.0 новый пик становится хорошо разрешимым (рис. 7а, кривая 5), что однозначно свидетельствует о формировании упорядоченной структуры, температура и энталпия плавления которой (50°C, 71 Дж/г) значительно ниже, чем у “чистого” кристаллического ДОДАБ (70°C, 128 Дж/г).

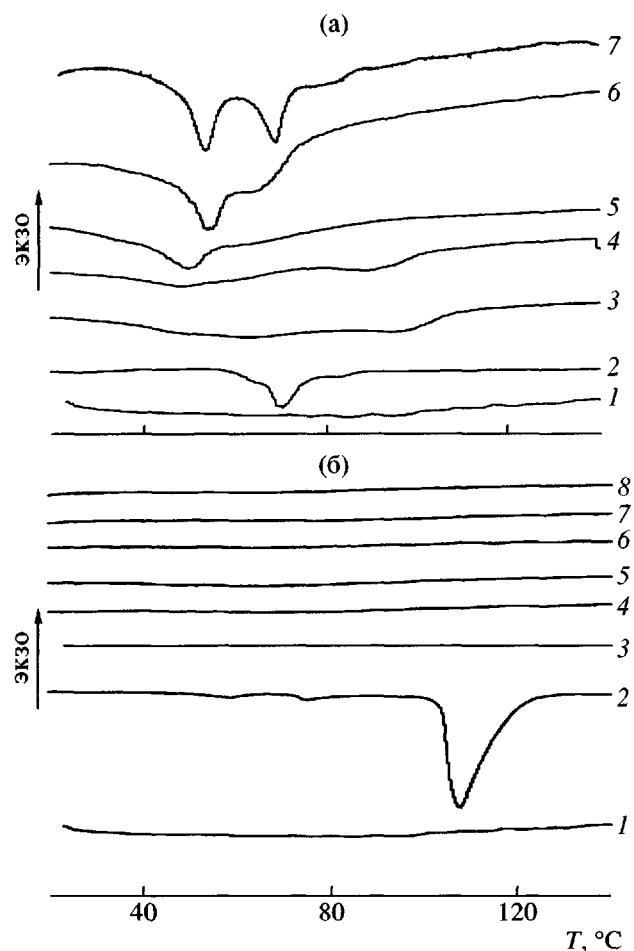


Рис. 7. Термограммы ДСК: а – ММТ (1), ДОДАБ (2), модифицированный ДОДАБ Na^+ -монтмориллонит (3–7): $\phi = 0.25$ (3), 0.50 (4), 1.00 (5), 2.00 (6) и 3.60 (7); б – ММТ (1), ЦТАБ (2), модифицированный ЦТАБ Na^+ -монтмориллонит (3–8): $\phi = 0.25$ (3), 0.50 (4), 0.75 (5), 1.00 (6), 2.00 (7) и 3.80 (8).

При повышении количества сорбированного ДОДАБ до $\phi \sim 2.0$ максимум плавления смещается на ~3°C в сторону более высоких температур, а также появляется широкий более высокотемпературный максимум в виде плеча (рис. 7а, кривая 6). Дальнейшее увеличение количества модификатора на поверхности глины до $\phi = 3.6$ приводит к хорошему разрешению второго максимума (температура плавления 70°C). Положение последнего совпадает с температурой плавления кристаллического ДОДАБ (рис. 7а, кривая 2). Мы предполагаем, что он соответствует плавлению структур, сформированных молекулами ДОДАБ на внешней стороне пластинок слоистого силиката. Эти молекулы способны десорбироваться об-

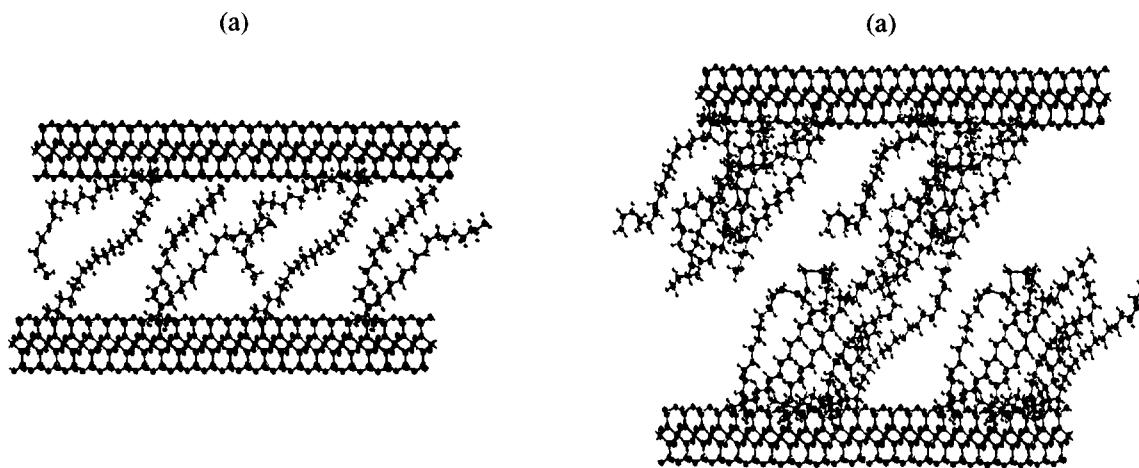


Рис. 8. Упаковка молекул модификатора в слоях, сформированных ДОДАБ на ММТ, в зависимости от степени заполнения. $\phi = 0.1\text{--}0.75$ (а); $\phi \geq 0.75$ ЕКО Na^+ -монтмориллонита (б).

ратно в воду, что было подтверждено данными ДСК на ММТ, сначала насыщенном ДОДАБ до $\phi = 3.6$, а затем подвергнутом десорбции до $\phi = 2.0$. На его термограмме пик плавления при 70°C практически отсутствует.

В работах [23, 24] мицеллярные образования ДОДАБ, находящиеся в водном растворе в упорядоченном состоянии, в интервале $40\text{--}55^\circ\text{C}$ демонстрируют фазовый переход, который авторы интерпретируют как переход жидкокристаллический кристалл–гель. Можно предположить, что пик с температурой плавления около 50°C также соответствует переходу из жидкокристаллического в аморфное состояние в кластерах ДОДАБ, сформировавшихся в межплоскостных пространствах ММТ. Наиболее вероятный тип мезофазы для алифатических цепей в таких пространствах это 2D- псевдогексагональная модификация.

В условиях заданного силового поля с применением методов минимизации энергии системы было выполнено моделирование упаковки молекул модификатора в слоях, сформированных ДОДАБ на ММТ, в зависимости от степени заполнения. Расчет был проведен для трехкомпонентной системы – слоистый силикат, молекулы ПАВ и вода. Результаты расчета представлены на рис. 8 (для упрощения рисунка молекулы воды на рисунке отсутствуют). Они подтверждают сделанное ранее предположение о том, что при сорбции ДОДАБ до $\phi = 0.1\text{--}0.75$ молекулы модификатора образуют “псевдомонослои”, в котором молекулы ДОДАБ расположены на обменных

позициях на поверхности силикатных пластин с обеих сторон, не формируя упорядоченных структур. При степени заполнения ММТ 0.75 и более образуется упорядоченная структура в виде кластеров, состоящих из молекул ДОДАБ, часть которых находится на обменных позициях, а другие связаны с “прикрепленными” молекулами силами ван-дер-ваальсового взаимодействия. Определенные методом PCA и полученные в результате моделирования значения межпакетных расстояний в модифицированных глинах совпадают.

На термограммах ММТ, модифицированного ЦТАБ, при степенях заполнения вплоть до $\phi = 3.8$ отсутствуют пики плавления (рис. 7б, кривые 2–7). Тем не менее, межпакетные расстояния в модифицированной ЦТАБ глине достигают 2.3 нм, что доказывает адсорбцию молекул ПАВ в межплоскостное пространство. Поэтому можно предположить, что молекулы ЦТАБ в межплоскостных пространствах глины находятся в жидкокоподобном (аморфном) состоянии. Действительно, молекулы ЦТАБ в отличие от молекул ДОДАБ содержат лишь одну углеводородную цепь, и силы ван-дер-ваальсового взаимодействия между одиночными углеводородными цепями, по-видимому, недостаточно для образования аналогичной упорядоченной структуры. На рис. 9 приведены результаты моделирования упаковки молекул модификатора в слоях, сформированных ЦТАБ в межпакетных пространствах ММТ в зависимости от степени заполнения.

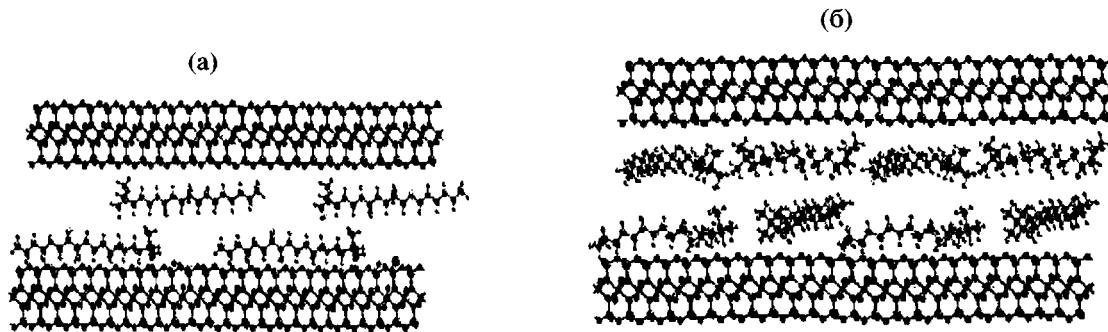


Рис. 9. Упаковка молекул модификатора в слоях, сформированных ЦТАБ на ММТ, в зависимости от степени заполнения. $\phi = 0\text{--}0.75$ (а); $\phi \geq 0.75$ (б).

Изучение свойств органофильтрального монтмориллонита

Интеркаляция глицерина в модифицированную глину. Способность органических веществ различной химической природы, моделирующих полимерные системы, интеркалировать в модифицированную глину, мы оценивали по изменению межпакетного расстояния при набухании ММТ в глицерине и гексадекане. Как следует из рентгенограмм, приведенных на рис. 10а, глицерин, проникая в межпакетное пространство ММТ, в различной степени раздвигает силикатные пластины в зависимости от структуры сформировавшихся между ними органофильтральных слоев модификатора ДОДАБ.

Межслоевые пространства глины, в которых отсутствуют молекулы модификатора (рис. 11, кривая 1), разбухают в присутствии глицерина до 1.7 нм (рис. 11, кривая 1'). Слои глины, имеющие изначально межпакетные расстояния 2.3–2.4 нм (“псевдомонослой”), набухают в глицерине более существенно. В этом случае расстояние между силикатными пластинками увеличивается до 3.5–4.1 нм (рис. 11, кривые 2 и 2').

Повышение количества сорбированного модификатора до величины $\phi = 1.0$, при которой межпакетные расстояния достигают 3.7–4.2 нм (бислои), образование более совершенной упаковки (мезофазных кластеров) снижают способность глицерина раздвигать силикатные пластины. Далее, при сорбции ДОДАБ до $\phi = 3.6$ добавление в систему глицерина практически не влияет на величину межпакетного расстояния модифицированного ММТ (рис. 11, кривая 3).

Моделирование взаимодействия глицерина с одиночными и собранными в кластеры молекулами ДОДАБ позволяет объяснить причины такого поведения. В случае одиночных молекул глицерин изменяет конформацию алифатических цепей, что приводит к их выпрямлению и увеличению межплоскостного расстояния. При этом рассчитанные межплоскостные расстояния совпали с определенными методом РСА. Если молекулы ДОДАБ собраны в кластеры, то глицерин не разрушает их и не влияет на конформацию алифатических цепей (рисунки в статье не приведены). В этом случае межплоскостные расстояния не изменяются, что также согласуется с результатами эксперимента.

На рис. 10б представлены рентгенограммы модифицированной глины с различным содержанием ЦТАБ после набухания в глицерине. ММТ с количеством сорбированного ЦТАБ $\phi = 0.1\text{--}0.5$ (межпакетные расстояния около 1.7 нм) набухает так, что d_{001} возрастает не более, чем на 0.5 нм. С увеличением степени заполнения Na^+ -монтмориллонита ЦТАБ до $\phi = 1.0$ при добавлении глицерина межплоскостное расстояние глины повышается по сравнению с таковым в сухой модифицированной глине всего на ~0.2 нм. Видимо, это происходит вследствие того, что алифатические цепи молекул ЦТАБ достаточно равномерно закрывают поверхность силикатных пластин, что делает их гидрофобными и недоступными для образования комплексов с полярными органическими веществами.

Дальнейшее увеличение количества модификатора в глине (до $\phi = 3.80$) практически не влияет на межпакетное расстояние.

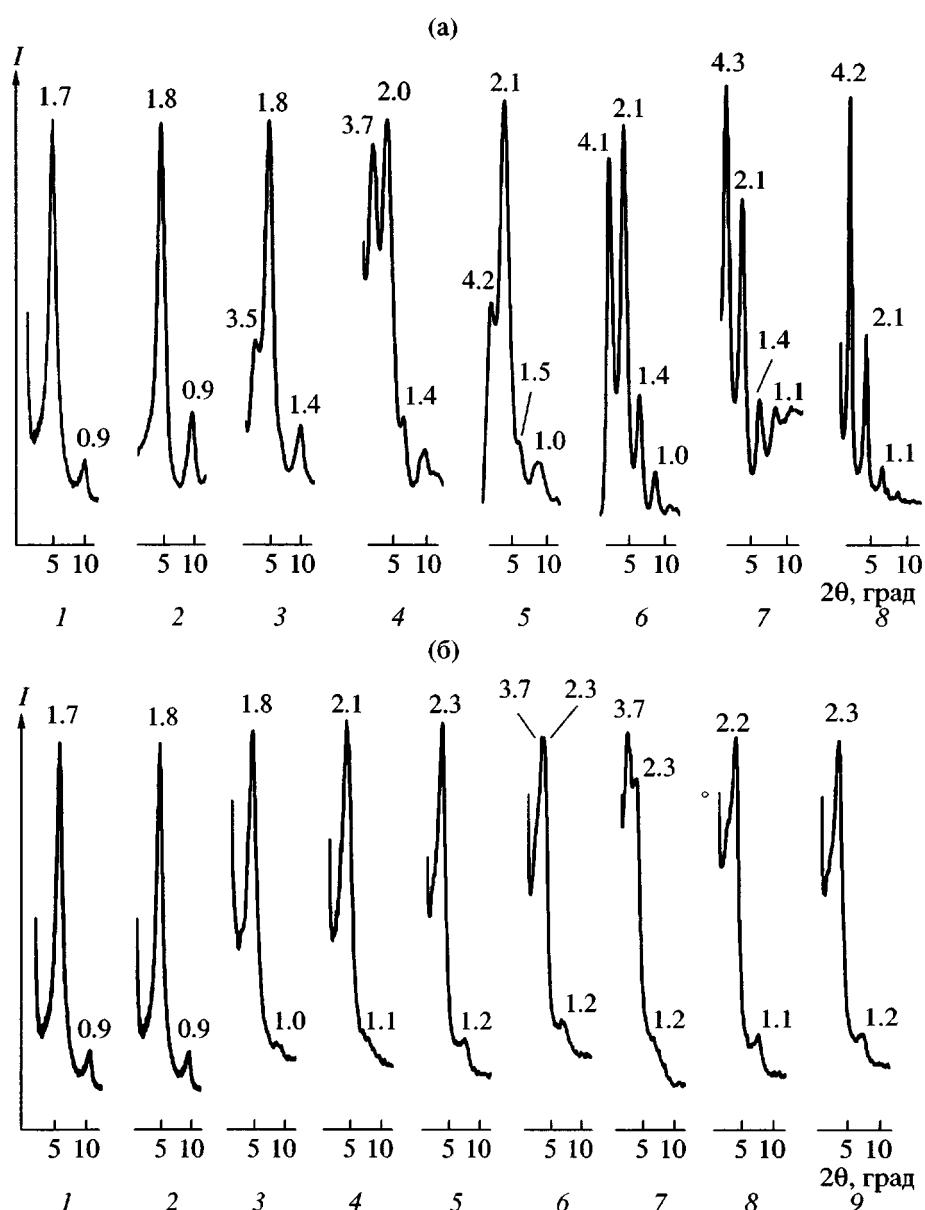


Рис. 10. Рентгенограммы модифицированного ММТ с разным количеством сорбированного ПАВ после набухания в глицерине: а – ДОДАБ, $\phi = 0$ (1), 0.10 (2), 0.25 (3), 0.50 (4), 0.75 (5), 1.00 (6), 2.00 (7) и 3.60 (8); б – ЦТАБ, $\phi = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.00 (5), 1.05 (6), 1.10 (7), 2.00 (8) и 3.80 (9).

Интеркаляция гексадекана в модифицированную глину. На рис. 12а представлены рентгенограммы для модифицированной глины с различным содержанием ДОДАБ, набухшей в *n*-гексадекане. Межпакетное расстояние в модифицированном ММТ практически не изменяется до $\phi = 2.0$. Дальнейшее увеличение количества модификатора, поглощенного глиной, до $\phi = 3.6$ приводит к появлению на рентгенограмме нового рефлекса, соответствующего расстоянию между пластинками ~ 6.8 нм (рис. 12а, кривая 8).

В ММТ, модифицированном ЦТАБ, при степенях заполнения модификатором $\phi < 2.0$ межпакетное расстояние значительно не увеличивается (рис. 12б, кривые 1–5). При достижении величины $\phi = 2.0$ на рентгенограмме появляется рефлекс, соответствующий межпакетному расстоянию ~ 4.2 нм (рис. 12б, кривая 7), т.е. происходит раздвижение пакетов на 2.0 нм. При $\phi = 3.8$ на рентгенограмме наблюдается максимум, соответствующий межпакетному расстоянию ~ 6.4 нм (раздвижение пакетов на ~ 4.0 нм), и пять порядков

отражения, свидетельствующих о том, что система становится хорошо упорядоченной (рис. 12б, кривая 8).

Интеркаляция олигомеров в модифицированный монтмориллонит. Далее была исследована совместимость чистого ММТ и образцов глины, модифицированной ДОДАБ, в которых структура органофильного слоя в межплоскостных пространствах была различной, с некоторыми олигомерами. Олигомеры использовали с целью уменьшения влияния кинетических факторов (по сравнению с полимерами) при проникновении молекул в межслоевые пространства слоистых силикатов. Массовое соотношение глина:олигомер в этих модельных системах составляло 1 : 4. Были определены межпакетные расстояния в ММТ после его смешения с олигомерами. Необходимо отметить, что в процессе смешения глины с расплавом олигомера (или полимера) смесь на определенной стадии довольно длительное время (около 1 ч) выдерживается при 120–180°C. При этом испаряется 6–8% (от массы глины) межпакетной воды и уменьшается расстояние между силикатными пластинами. В табл. 1 и 2 представлены данные именно для высушенного модифицированного ММТ. Поэтому установление интеркаляции олигомеров проводили по разности между межплоскостными расстояниями в высушенной глине и в композитах на ее основе.

Межпакетные расстояния для композитов олигомер–ММТ приведены в табл. 1. Наблюдается интеркаляция в чистый ММТ полярных полимеров – ПЭО, блок-сополимера ПЭО–ПЭ, и, в наибольшей степени, ОМПП; неполярный ПЭ не проникает в межплоскостные пространства гли-

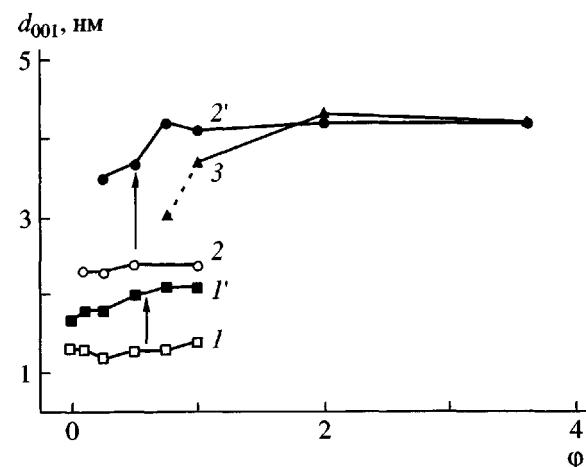


Рис. 11. Межпакетные расстояния d_{001} в ММТ, модифицированном ДОДАБ, в зависимости от количества сорбированного ПАВ: 1 – слой чистого ММТ, 1' – слой чистого ММТ в присутствии глицерина, 2 – ‘псевдомоносвой’ без глицерина, 2' – ‘псевдомоносвой’ в присутствии глицерина, 3 – бислой.

ны. Для модифицированного ДОДАБ Na^+ -монтмориллонита со степенью заполнения $\phi = 0.5$ при совмещении с ПЭО и сополимером ПЭО–ПЭ межплоскостное пространство заметно увеличивается, а в ОМПП глина полностью эксфолиируется. Более того, при данной структуре слоя модификатора в ММТ заметно интеркалируется неполярный ПЭ, о чем свидетельствует рост межплоскостного расстояния на 2.1 нм.

Увеличение количества сорбированного ПАВ в ММТ до $\phi = 1.0$, приводящее к образованию более упорядоченной структуры слоя модификатора в межплоскостном пространстве, снижает способность ПЭ, ПЭО и блок-сополимера интеркалироваться в глину. Молекулы ОМПП, как и при

Таблица 1. Межпакетные расстояния в ММТ и композитах олигомер–ММТ

Образец	Межпакетное расстояние (максимальное), нм				
	$\phi = 0$	$\phi = 0.5$	$\phi = 1.0$	$\phi = 2.0$	$\phi = 3.6$
ММТ, воздушно-сухой	1.2	2.3	3.7	4.2	4.2
ММТ, высушенный	1.0	2.0	2.7	4.2	4.2
ММТ–ПЭ ($M = 700$)	1.0	4.1	4.3	4.3	4.4
ММТ–ПЭО ($M = 4 \times 10^4$)	1.8	3.9	3.9	4.2	4.2
ММТ–блок-сополимер ПЭО–ПЭ ($M = 540$)	1.8	4.2	4.3	7.2	6.9
ММТ–ОМПП	2.3	Нет базальных рефлексов ММТ		4.3	4.4

Примечание. Здесь и в табл. 2 и 3 ϕ – количество сорбированного на глине модификатора ДОДАБ в ЕКО.

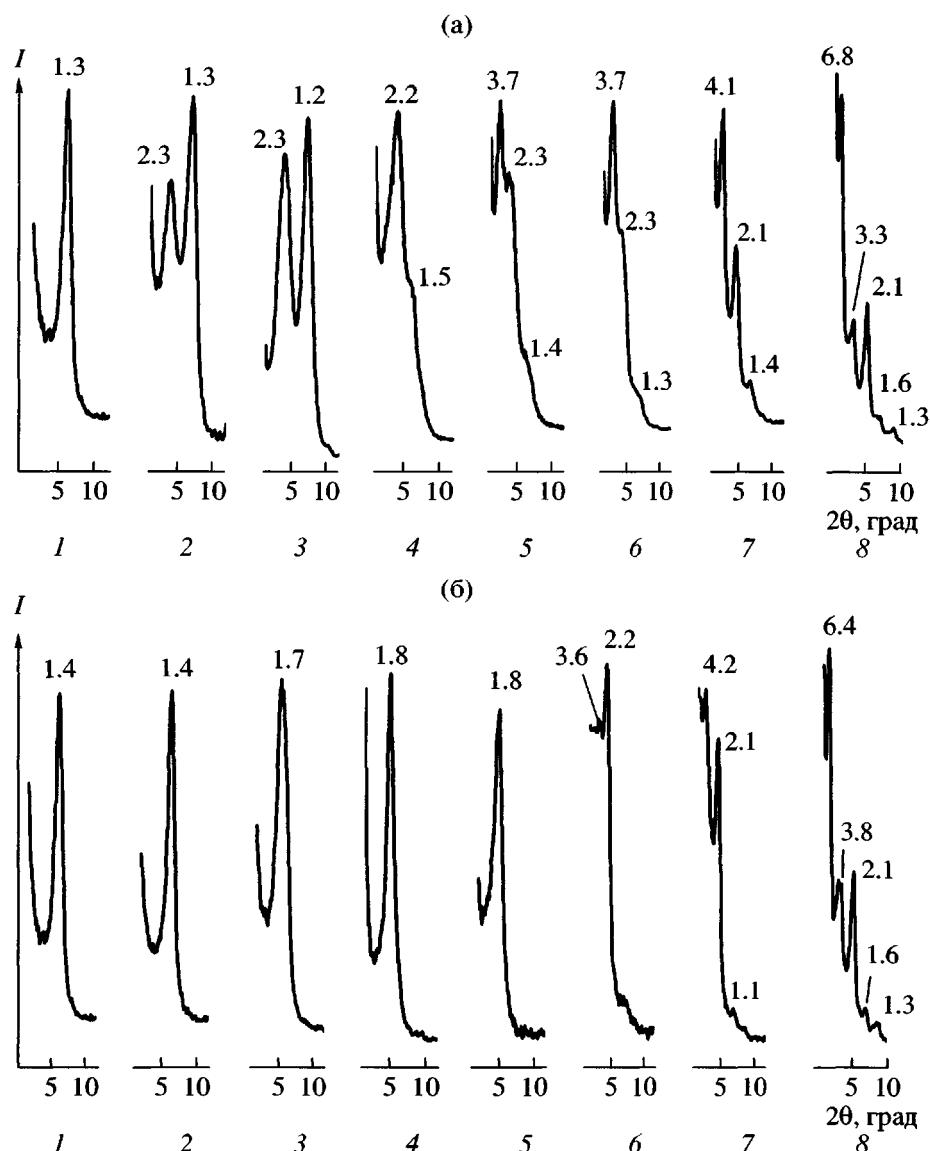


Рис. 12. Рентгенограммы модифицированного ММТ с разным количеством сорбированного ПАВ в гексадекане: а – ДОДАБ, $\phi = 0$ (1), 0.10 (2), 0.25 (3), 0.50 (4), 0.75 (5), 1.00 (6), 2.00 (7) и 3.60 (8); б – ЦТАБ, $\phi = 0$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4), 1.00 (5), 1.05 (6), 2.00 (7) и 3.80 (8).

низком содержании в ММТ модификатора, полностью экспонируют глину.

Насыщение ММТ сверхэквивалентным количеством модификатора (до $\phi = 2.0$ и 3.6), в результате которого формируется наиболее упо-

рядоченная структура молекул ДОДАБ, приводит к тому, что межплоскостное расстояние при смешении глины с ПЭ, ПЭО и ОМПП не изменяется. Однако в такие слои модификатора заметно интеркалируются молекулы блок-сополимера.

Таблица 2. Межпакетные расстояния в высушенном ММТ и глине, находящейся в составе полимерных композитов

Образец	Межпакетное расстояние (максимальное), нм			
	$\phi = 0$	$\phi = 0.5$	$\phi = 1.0$	$\phi = 2.0$
ММТ, высушенный	1.0	2.1	2.7	4.2
ММТ-ПЭНД ($M = 3 \times 10^5$)	1.0	4.1	3.3	4.2
ММТ-МПП	Нет базальных рефлексов ММТ			

Таблица 3. Энталпия плавления полимеров в составе композитов*

Образец	Энталпия плавления, Дж/г				
	чистый полимер	$\phi = 0$	$\phi = 0.5$	$\phi = 1.0$	$\phi = 2.0$
ММТ-ПЭНД	114.0	113.5	89.0	113.0	115.0
ММТ-МПП	78.0	81.5	75.0	82.5	78.5

* С 5 мас. % модифицированной ДОДАБ глины.

Таким образом, для обеспечения оптимальных условий проникновения молекул полимеров в межслоевые пространства глины необходимо, чтобы слои, сформированные модификатором ДОДАБ, не обладали совершенной структурой. Структура с повышенной плотностью упаковки, по-видимому, препятствует взаимодействию цепей полимеров с молекулами ПАВ.

Отметим, что использование помимо ДОДАБ в качестве сомодификатора низкомолекулярного блок-сополимера ПЭО-ПЭ также может способствовать эффективному проникновению макромолекул в межслоевые пространства ММТ.

Интеркаляция полимеров в модифицированный монтмориллонит. Смешением в расплаве были получены композиты, содержащие модифицированный ММТ (5 мас. %) и, в качестве полимерной матрицы, ПЭНД и высокомолекулярный МПП. Свойства композитов определяли на пленках, полученных прессованием с последующей закалкой. Межпакетные расстояния в высушенном ММТ и глине в составе композитов представлены в табл. 2.

В немодифицированный ММТ не проникают молекулы ПЭНД, МПП полностью разделяют глину на отдельные пластинки, о чем свидетельствует отсутствие базальных рефлексов ММТ. В глину, содержащую ДОДАБ при $\phi = 0.5$, интеркалируются макромолекулы ПЭНД, и полное эксфолирование ММТ наблюдается в малеинизированном ПП. Когда количество ДОДАБ в ММТ достигает катионной емкости глины, не происходит интеркаляция молекул ПЭНД, а в присутствии МПП глина по-прежнему эксфолиируется. Если же глина насыщена модификатором при $\phi \geq 1.0$, интеркаляции молекул обоих исследуемых полимеров в межплоскостные пространства ММТ не наблюдается.

Межпакетные расстояния в ММТ в композитах с МПП совпадают с соответствующими вели-

чинами, определенными при исследовании интеркаляции полярных низкомолекулярных веществ и олигомеров. Для композитов ПЭНД-ММТ и ПЭ-ММТ межпакетные расстояния совпадают; вместе с тем они отличаются от межпакетных расстояний, характерных для низкомолекулярного аналога ПЭ гексадекана.

Значения теплоты плавления полимеров в “чистом” виде и в композитах, определенные методом ДСК, представлены в табл. 3. ПЭНД в композитах с чистой глиной и с глиной, модифицированной ДОДАБ при $\phi = 1.0$ и 2.0, имеет энталпию плавления, совпадающую с энталпийей плавления чистого полимера. Это свидетельствует об отсутствии влияния глины на кристаллизацию полимера в материале. При степени заполнения глины модификатором $\phi = 0.5$ теплота плавления полимера уменьшается более чем на 20%. Такой эффект может быть объяснен тем, что вследствие интеркаляции части ПЭНД в ограниченное силикатными пластинами пространство в ММТ кристаллизация молекул полимера затруднена. По уменьшению энталпии плавления полимера в композите можно судить о так называемой интеркаляционной емкости глины – количестве полимера, проникшего в межслоевые пространства ММТ.

В композите МПП-ММТ при $\phi = 0.5$ также наблюдается некоторое уменьшение теплоты плавления по сравнению с чистым полимером (на ~8%), что, по-видимому, связано с особенностями его кристаллизации в присутствии развитой поверхности глины, образованной в результате эксфолиации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе разработана методика количественного определения четвертичных аммониевых ПАВ в воде с использованием в качестве индикатора МО, которая позволила изучить

сорбцию модификаторов ДОДАБ и ЦТАБ на ММТ. На изотермах адсорбции можно выделить три основных участка.

Слои, сформированные в межслоевых пространствах глины модификатором ДОДАБ, при степенях заполнения более 0.75 имеют мезоморфную структуру с температурой плавления ниже температуры плавления кристаллического ДОДАБ. Молекулы ЦТАБ при любых степенях заполнения в образованных ими слоях находятся в жидкокапельном (аморфном) состоянии. Изменение межплоскостных расстояний в системе ММТ–ДОДАБ происходит дискретно в зависимости от концентрации сорбированного ПАВ.

Исследование способности интеркалирования низкомолекулярных веществ в глину, содержащую четвертичные аммониевые ПАВ, показало, что увеличение межслоевого расстояния зависит от полярности интеркалирующих веществ и от структуры слоев модификаторов.

Полярные олигомеры (ПЭО, ПЭО–ПЭ, ОМПП) интеркалируются в чистую глину и в ММТ с небольшим содержанием модификатора ($\phi = 0.5$). Упорядоченная структура органофильтровых слоев (содержание модификатора $\phi \geq 0.75$) препятствует проникновению полярных веществ в ММТ.

Олигомерный ПЭ не проникает в чистую глину. Наибольшее увеличение межплоскостного расстояния наблюдается в ММТ, содержащем ДОДАБ, при $\phi = 0.5$. При большом количестве модификатора в глине ($\phi \geq 2.0$) интеркаляция молекул ПЭ не происходит.

Показано, что для повышения совместимости неполярных полимеров можно использовать глины, содержащие в качестве сомодификатора блок-сополимеры типа ПЭО–ПЭ.

Результаты исследования интеркалирования полимеров в чистый и модифицированный ММТ качественно и количественно совпадают с результатами, полученными на низкомолекулярных веществах и олигомерах. Увеличение межплоскостного расстояния в модифицированном ММТ почти на 2 нм при его смешении с ПЭ в расплаве было достигнуто впервые.

Таким образом, упорядоченная структура молекул ДОДАБ в межслоевых пространствах пре-

пятствует проникновению цепей полимера в глину. Создавая неупорядоченные органофильтровые слои на поверхности силикатных пластин, можно добиться заметной интеркаляции молекул полиолефинов.

Обнаруженные закономерности имеют универсальный характер и могут быть использованы при получении нанокомпозиционных материалов на основе различных неполярных полимеров и слоевых силикатов разного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипov Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королов Ю.М., Ребров А.В., Fischer H.R., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1874.
2. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А., Шклярук Б.Ф., Цамалашвили Л.А., Fischer H.R., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1885.
3. Grim R.E. Clay Mineralogy. New York; London; Toronto: Me QRAW-Hill Series in Geology, 1953.
4. Alexander M., Dubois P. // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 28. P. 1.
5. Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539.
6. Мак-Юан Д.М.К. // Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965.
7. Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 1017.
8. Lagaly G. // Solid State Ionics. 1986. V. 22. P. 43.
9. Hackett E., Manias E., Giannelis E.P. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 7410.
10. Epton S.R. // Nature. 1947. V. 160. № 4075. P. 795.
11. Harkins W.D., Krizek H., Corrin M.L. // J. Colloid Sci. 1951. V. 6. P. 576.
12. Kitahara A. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1958. V. 31. P. 653.
13. El-Kourashy A.-G., Soliman M.S., Deghaidy F.S. // Canadian J. Spectr. 1986. V. 31. № 4. P. 100.
14. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979.
15. Nakashima N., Fukushima H., Kunitake T. // Chem. Lett. 1981. P. 1555.

16. *Takagishi T., Kuroki N.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* Ed. 1973. V. 11. P. 1889.
17. *Takagishi T., Nakata Y., Kuroki N.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1974. V. 12. P. 807.
18. *Klotz I.M., Royer G.P., Slonievsky A.R.* // *Biochem.* 1969. V. 8. № 12. P. 4752.
19. *Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., Choi Y.S., Chung I.J.* // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 9819.
20. *Moraru B.N., Markova S.A., Овчаренко Ф.Д.* // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. № 10. С. 1058.
21. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975.
22. *Овчаренко Ф.Д., Морару В.Н., Маркова С.А.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 1. С. 144.
23. *Okahata Y., Ando R., Kunitake T.* // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1981 V. 85. P. 789.
24. *Okuyama K., Soboi Y., Hirabayashi K., Harada A., Kumano A., Kaziyama T., Tagayanagi M., Kunitake T.* // *Chem. Lett.* 1984. P. 2117.
25. *Okuyama K., Soboi Y., Iijima N., Hirabayashi K., Kunitake T., Kaziyama T.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988. V. 61. № 5. P. 1485.

Structure of Surfactant Layers Formed on Na^+ Montmorillonite and Compatibility of the Modified Clay with Polyolefins

V. A. Gerasin*, F. N. Bakhov*, N. D. Merekalova*, Yu. M. Korolev*,
H. R. Fischer**, and E. M. Antipov*

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**TNO/TPD Materials Center,
De Wielen 6, P.O. Box 595, 5600 AN Eindhoven, the Netherlands

Abstract—The adsorption of surfactants in interstack galleries of the natural layered aluminosilicate Na^+ montmorillonite was studied. Using the methods of X-ray diffraction and computer simulation, a change in the interlayer spacing of the clay was determined and the structure of the formed layers was identified in relation to the type and amount of the modifier. Surfactants containing two long aliphatic chains form ordered clusters on the surface of silicate sheets. In these clusters, a part of molecules are chemically bonded to the clay, while the rest are held by van der Waals forces. As a consequence, the total amount of the compound sorbed by the clay may exceed the cation-exchange capacity of the clay mineral. The compatibility of the modified clay with polyolefins was investigated depending on the structure of the modifier layer being formed. It was demonstrated that layers with a more perfect structure do not provide exfoliation of the clay or marked intercalation of polymer chains into the interstack gallery. The optimal structure of the modifier layer was established that allowed intercalation of PE chains into the interstack galleries of the clay and even its exfoliation into the maleic anhydride-grafted PP when composites were prepared by melt mixing.