

УДК 678.764.4.027.38

Член-корреспондент С. С. ПЕСЕЦКИЙ, С. П. БОГДАНОВИЧ, В. Н. АДЕРИХА, В. Н. КОВАЛЬ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭКСТРУЗИЯ В ТЕХНОЛОГИИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ/ГЛИНА

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси, Гомель, Беларусь
otdel5mpri@tut.by

Исследованы особенности структуры и механических свойств нанокomпозитов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) и слоистых глинистых силикатов (СГС). В качестве СГС использованы исходный, не обработанный ПАВ, Na⁺-монтмориллонит и органоглина Cloisite 30B. Компаундирование материалов осуществляли по экструзионной технологии с использованием двухшнекового экструдера (диаметр шнеков 35 мм, $L/D = 40$) при температуре в основных зонах смешения, превышающей температуру плавления ПЭТ (экструзия в расплаве) и ниже этой температуры на ≈ 50 °C и ≈ 100 °C (низкотемпературная экструзия). Показано, что переход от режима, характерного для экструзии в расплаве, к низкотемпературной экструзии способствует повышению показателей деформационно-прочностных свойств нанокomпозитов ПЭТ/глина. По данным рентгеноструктурного анализа степень интеркалирования наноглин в матрице ПЭТ, особенно не обработанного ПАВ монтмориллонита, повышается при переходе к режимам низкотемпературной экструзии. Установлено нуклеирующее влияние наноглин на кристаллизацию ПЭТ, усиливающееся при повышении степени переохлаждения полиэфира в материальном цилиндре экструдера.

Ключевые слова: нанокomпозит, слоистый глинистый силикат, монтмориллонит, полиэтилентерефталат, экструзия.

S. S. PESETSKII, S. P. BOGDANOVICH, V. N. ADERIKHA, V. N. KOVAL

LOW-TEMPERATURE EXTRUSION IN TECHNOLOGY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE/ CLAY NANCOMPOSITES

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
otdel5mpri@tut.by

Characteristic features of the structure and mechanical properties of nanocomposites based on polyethylene terephthalate (PET) and layered clay silicates (LCS) were studied. Na⁺-montmorillonite (not treated) and organoclay Cloisite 30B were used as LCS. The materials were compounded by means of the extrusion technology using a twin-screw extruder (the diameter of screws was equal to 35 mm, $L/D = 40$). The temperature of the main compounding zones was above the PET melting temperature for melt extrusion, and ≈ 50 °C and ≈ 100 °C below that temperature for low-temperature extrusion. It was found that the change from the regime of melt extrusion to that of low-temperature extrusion promoted the increase in the deformation-strength properties of the PET/clay nanocomposites. The X-ray diffraction analysis showed that the degree of nanoclay intercalation in the PET matrix increased with changing to the low-temperature extrusion regimes. The nanoclays appeared to cause a nucleating effect on the PET crystallization; this effect became stronger with higher degrees of polymer overcooling in the material cylinder of the extruder.

Keywords: nanocomposite, layered clay silicate, montmorillonite, polyethylene terephthalate, extrusion.

Введение. Нанокomпозиты полимер/глина – относительно новый и важный класс наноматериалов, который начал активно разрабатываться и исследоваться в 1990-е годы, после того, как ученые фирмы Toyota (Япония) описали первый гибридный наноматериал на основе полиамида 6 и органоглины [1]. За последние 15–20 лет в различных лабораториях получены и исследованы нанокomпозиты полимер/глина на основе десятков полимеров и слоистых глинистых силикатов (СГС), многие из которых обладают уникальными свойствами. Результаты этих исследований обобщены в многочисленных обзорах и книжных изданиях [2–9]. Они охватывают практически все типы полимеров – термореактивные, термопластичные, различные эластомеры, каучуки, включая шинные резины [8]. Значительный интерес к ним вызван стремлением получить нанокomпозиты, обладающие низкой стоимостью и по комплексу свойств превосходящие традиционные полимерные материалы.

Нанокompозиты полимер/глина могут быть получены преимущественно тремя способами: введением СГС в раствор полимера, синтезом макромолекул в присутствии добавок наноглин и смешением в полимерном расплаве. Последний метод имеет ряд преимуществ: экологически безопасен ввиду отсутствия органических растворителей, может применяться для полимеров не пригодных для синтеза *in situ* в присутствии СГС и реализуется при использовании промышленного оборудования, используемого для компаундирования и переработки термопластов, что экономически выгодно [9; 10].

Следует отметить, что при практической реализации метода экструзионного компаундирования в расплаве полимер/глинистых нанокompозитов, особенно на основе термопластов, перерабатываемых при высоких температурах, могут возникнуть затруднения, обусловленные чрезмерной деструкцией макромолекул, активируемой СГС, и снижением вследствие этого показателей свойств.

К числу подобных полимеров относится полиэтилентерефталат (ПЭТ), являющийся одним из важнейших представителей многотоннажных термопластичных полимеров с весьма широким спектром применения (волокна, пленки, разнообразные упаковочные материалы, конструкционные композиты). Специфической особенностью ПЭТ при переработке из расплава является его высокая чувствительность к термическому разложению в присутствии воды, различных низкомолекулярных примесей, что приводит к снижению молекулярной массы и ухудшению свойств, а также участию концевых групп макромолекул в различных реакциях, протекающих в расплаве данного полиэфира [11]. В связи с этим получение технически ценных нанокompозитов ПЭТ/глина при компаундировании в расплаве затруднено. В отдельных работах [12; 13] предпринимались попытки решения проблемы технологии нанокompозитов ПЭТ/глина за счет применения специальных ПАВ и дополнительной обработки поверхности частиц СГС для управления их взаимодействием с полимером. Данный подход ограничивает возможности применения промышленно выпускаемых наноглин для модифицирования ПЭТ, что негативно сказывается на конкурентоспособности нанокompозитов. Поэтому весьма актуальна разработка специальных технологий компаундирования нанокompозитов ПЭТ/глина, обеспечивающих достижение высоких технических характеристик при использовании промышленно выпускаемых полиэфира и наноглин.

Цель работы – анализ влияния температурного режима работы материального цилиндра двухшнекового компаундирующего экструдера на особенности структуры и механические свойства нанокompозитов ПЭТ/глина.

Материалы и методы исследования. В экспериментах использовали ПЭТ марки 8200, ТУ 6-06-С199–86 производства ОАО «Могилевхимволокно» (характеристическая вязкость раствора в дихлоруксусной кислоте 0,707 дл/г, концентрация концевых карбоксильных групп 50,4 ммоль/кг, температура плавления 250 °С, температура кристаллизации из расплава 190 °С, температура стеклования 78 °С).

Применяли два типа наноглин: исходный, не обработанный поверхностно-активными веществами (ПАВ) силикат (марка монамет 1Н1, далее М1Н1, производства ЗАО «Метаклэй», Россия), представляющий собой очищенный Na^+ -монтмориллонит (размер агрегатов наночастиц не более 70 мкм, влажность 6 масс. %, межплоскостное расстояние $d_{001} = 1,25$ нм) и органомодифицированную глину марки Cloisite 30В (производство «Southern Clay Product Inc.», США). Глина Cloisite 30В в состоянии поставки обработана аммонийным ПАВ, в котором алкильная часть содержит метильный, два гидроксиэтильных и один жирноалифатический радикал (≈ 65 % C_{18} , ≈ 30 % C_{16} и ≈ 5 % C_{14}); молекулярная масса ПАВ совместно с анионом составляет ≈ 394 , средний диаметр агрегатов наночастиц ≈ 13 мкм, содержание воды 3,05 % (здесь и далее значение концентрации приводится в масс. %), $d_{001} = 1,85$ нм, концентрация ПАВ 33 %.

Для интенсификации межфазной адгезии макромолекул ПЭТ с поверхностью наночастиц СГС гранулы полиэфира перед смешением с глиной подвергали обработке жидкофазным диизоцианатным удлинителем цепи (УЦ) марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 400084698.265–2014). СГС, как и ПЭТ, предварительно высушивали в вакууме до остаточной влажности не более 0,05 %. Концентрация УЦ составляла 0,9 %. В состав всех композитов вводили 0,3 % смесевое стабилизатора В-561 (производство «BASF», ФРГ; смесь термостабилизатора Irgafos 168 и антиоксиданта Irganox 1010

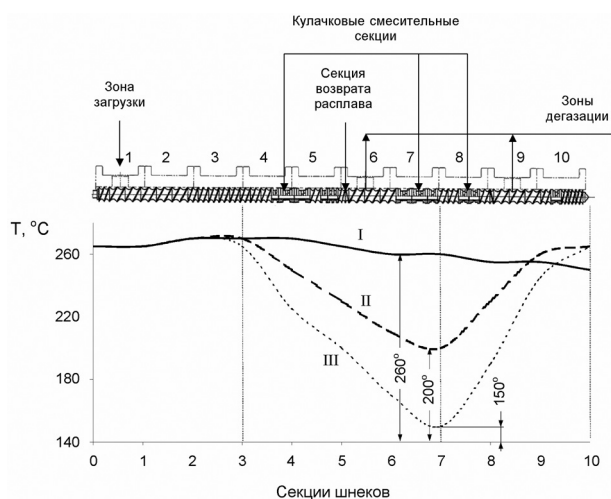


Рис. 1. Значения температур отдельных секций материального цилиндра по длине шнеков; обозначения режимов I–III принято в соответствии с табл. 1

ние осуществляли при температуре в основных зонах смешения (рис. 1, секции 4–8), равной 255–270 °С, т. е. выше температуры плавления ПЭТ. Подобный режим обозначен как экструзия в расплаве (ЭР). При использовании режимов нагрева II и III осуществляется переход к компаундированию по технологии низкотемпературной экструзии – соответственно НЭ-I и НЭ-II (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Обозначение температурных режимов работы экструдера и значения температуры в секциях материального цилиндра

Обозначение режима работы экструдера	Значение температуры, °С, отдельных секций									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I (ЭР)	260	270	270	270	265	260	260	255	255	250
II (НЭ-I)	265	270	270	250	230	210	200	230	260	265
III (НЭ-II)	265	270	265	225	200	170	150	190	245	265

В соответствии с режимом НЭ-I минимальная температура в 7-й смесительной секции экструдера составляет 200 °С, что близко к температуре кристаллизации ($T_{кр}$) ПЭТ, модифицированного УЦ, и более чем на 50 °С ниже температуры его плавления. Согласно режиму НЭ-II температура в смесительных секциях 4–8 изменяется в пределах от 150 до 225 °С (табл. 1). Минимальное значение температуры (в секции 7), составляющее 150 °С, существенно ниже температуры кристаллизации ПЭТ из расплава ($T_{кр\ ПЭТ} \approx 187$ °С).

Исследуемые составы с указанием режимов, принятых при их компаундировании, приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Составы и режимы компаундирования материалов

Обозначение состава	Базовые компоненты*, масс. %	Режим работы экструдера согласно табл. 1
1	ПЭТ	ЭР
2.1	ПЭТ/МІН1 – 1 %	ЭР
2.2	ПЭТ/МІН1 – 1 %	НЭ-I
2.3	ПЭТ/МІН1 – 1 %	НЭ-II
3.1	ПЭТ/МІН1 – 3 %	ЭР
3.2	ПЭТ/МІН1 – 3 %	НЭ-I
3.3	ПЭТ/МІН1 – 3 %	НЭ-II
4.1	ПЭТ/Cloisite 30B – 1 %	ЭР
4.2	ПЭТ/Cloisite 30B – 1 %	НЭ-I
4.3	ПЭТ/Cloisite 30B – 1 %	НЭ-II
5.1	ПЭТ/Cloisite 30B – 3 %	ЭР
5.2	ПЭТ/Cloisite 30B – 3 %	НЭ-I
5.3	ПЭТ/Cloisite 30B – 3 %	НЭ-II

П р и м е ч а н и е: * – помимо базовых компонентов в состав всех композитов вводили 0,9 % УЦ и 0,3 % стабилизатора В-561.

После прохождения через материальный цилиндр экструдера материал выдавливался из него через фильеру в виде четырех стренг, которые подвергали водяному охлаждению и гранулированию. Далее полученный гранулят высушивали до остаточной влажности $\leq 0,05\%$ и использовали для анализа показателя текучести расплава (ПТР) и получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (Тайвань, объем впрыска 30 см³). Учитывая, что переработка литьем под давлением осуществляется при температуре выше температуры плавления термопласта, температуру инжекционного цилиндра термопластавтомата принимали минимально возможной: I зона – 255 °С, II – 260 °С, III зона – 260 °С, температура литьевой формы составляла 45 ± 5 °С. Изготавливали лопатки (тип 5, размер рабочей части $45 \times 5 \times 3$ мм) для испытаний методом растяжения (ГОСТ 11262–80), причем при их отливке использовали впускные литниковые каналы, обеспечивающие впуск расплава в формирующую полость в торец с одного или обоих торцов образца. В последнем случае в средней части лопатки образовывался спай от встречных потоков расплава. Показатели механических свойств материалов определяли методом растяжения на машине Instron 5567 (Великобритания).

О реологическом поведении расплавов анализируемых материалов судили по значениям ПТР, определяемым на приборе RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd. (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645–73 при температуре 260 °С и нагрузке 21,6 Н (диаметр капилляра 2,095 мм, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора – 2,5 мин).

Кристаллическую структуру ПЭТ исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре Diamond DSC (Perkin Elmer, США) при массе навески 7 мг и скоростях нагрева и охлаждения в токе азота 16 °С/мин.

Структуру наноглин в исходном состоянии и в композитах ПЭТ/СГС анализировали широкоугольной рентгенографией на приборе GNR APD 2000 PRO (GNR Analytical Instruments, Италия), излучение CuK α , $\lambda = 1,54$ Å, в интервале углов $2\theta = 2-10^\circ$.

Результаты и их обсуждение. Результаты экспериментов по оценке показателей механических свойств приведены в табл. 3 и на рис. 2. Из них следует, что температурный режим материального цилиндра экструдера оказывает решающее влияние на механические свойства композитов ПЭТ/СГС. В табл. 3 приведены сравнительные данные, полученные на двух типах лопаток. Первый из них – лопатки без спая потоков расплава. Второй – лопатки со спаем потоков расплава, полученные при впрыске полимерного материала в торец с обоих концов. Место спая находится в центральной части рабочего участка лопатки. Видно, что независимо от типа СГС и его концентрации образцы из ПЭТ/СГС, полученные методом ЭР, обладают повышенной хрупкостью (составы 2.1, 3.1, 4.1, 5.1 табл. 3, рис. 2). Для большинства из них значение ϵ_p столь мало, что разрушение при

Т а б л и ц а 3. Показатели механических и реологических свойств ПЭТ и нанокompозитов ПЭТ/СГС

Обозначение состава и режима согласно табл. 2	Образцы без спая потоков расплава			Образцы со спаем потоков расплава			ПТР, г/10 мин
	σ_{TB} , МПа	σ_{TH} , МПа	ϵ_p , %	σ_{TB} , МПа	σ_{TH} , МПа	ϵ_p , %	
ПЭТ: (1; ЭР)	56	23	335	55	24	190	7,2
ПЭТ/М1Н1 – 1 %:							
2.1; ЭР	57	27	17	56	25	27	13,5
2.2; НЭ-I	57	27	337	56	25	359	11,1
2.3; НЭ-II	66	30	346	57	26	380	8,1
ПЭТ/М1Н1 – 3 %:							
3.1; ЭР	55	–	9	48	–	7	16,8
3.2; НЭ-I	49	25	37	58	26	35	14,4
3.3; НЭ-II	50	26	59	59	26	41	13,1
ПЭТ/Cloisite 30В – 1 %:							
4.1; ЭР	56	–	7	57	24	36	14,7
4.2; НЭ-I	64	24	39	58	25	350	12,3
4.3; НЭ-II	59	25	195	57	26	190	9,6
ПЭТ/Cloisite 30В – 3 %:							
5.1; ЭР	55	23	45	55	26	27	17,9
5.2; НЭ-I	57	25	132	57	24	277	15,5
5.3; НЭ-II	59	26	364	58	25	230	14,3

П р и м е ч а н и я: σ_{TB} , σ_{TH} – соответственно верхний и нижний пределы текучести при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве.

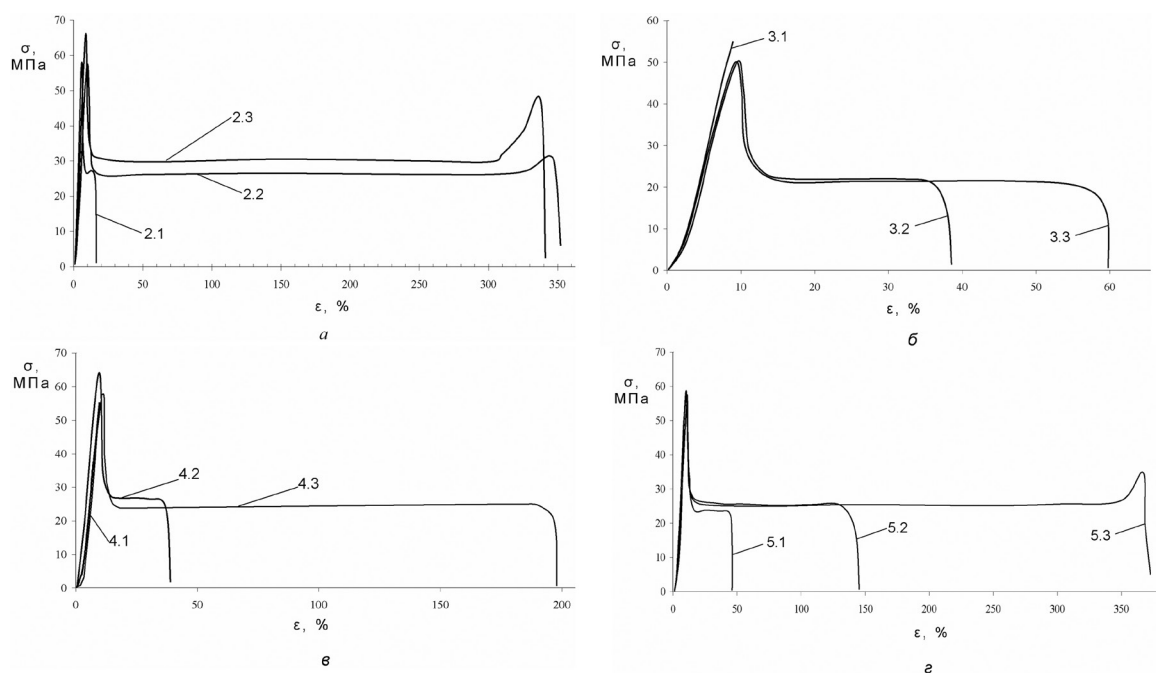


Рис. 2. Деформационные кривые образцов ПЭТ/СГС без спаев потоков расплава; обозначения кривых приняты согласно табл. 2. Составы ПЭТ/МІНІ с 1 % СГС (а) и 3 % СГС (б), составы ПЭТ/Cloisite 30В с 1 % СГС (в) и 3 % СГС (г)

растяжении происходит без образования шейки. Причиной этого является интенсивная деструкция макромолекул матричного ПЭТ на стадии компаундирования. При этом важно отметить, что использование в качестве СГС глины МІНІ, не обработанной ПАВ, позволяет получать композиты с примерно одинаковыми значениями показателей механических свойств по сравнению с органо-модифицированной глиной Cloisite 30В (табл. 3, образцы без спаев для составов 2.1, 3.1, 4.1 и 5.1). Связано это, видимо, с негативным влиянием ПАВ в составе глины Cloisite 30В на деструкцию макромолекул ПЭТ. Данный результат свидетельствует также о том, что использование адгезионно-активного УЦ при получении нанокомпозитов в данной серии экспериментов является более эффективным, чем обработка глины ПАВ. В составах ПЭТ/МІНІ удлинитель цепи одновременно предотвращает чрезмерную деструкцию макромолекул и выполняет функции адгезива, способствующего интенсификации межфазной адгезии в системе ПЭТ/СГС.

При переходе от режима ЭР к компаундированию по технологии НЭ деформационно-прочностные характеристики нанокомпозитов ПЭТ/СГС изменяются коренным образом. Материалы ПЭТ/МІНІ – 1 % деформируются с образованием шейки и разрушаются при высоком значении ϵ_p , даже превышающем уровень деформации для исходного ПЭТ, модифицированного только УЦ (табл. 3, составы 1, 2.2 и 2.3). Введение наноглины МІНІ в ПЭТ в количестве 3 % и использование режимов НЭ-I и НЭ-II (табл. 3, составы 3.2 и 3.3) в отличие от состава 3.1, полученного по режиму ЭР, также обеспечивает деформирование с образованием шейки, хотя величина ϵ_p резко снижается по сравнению с составами, содержащими 1 % необработанной ПАВ глины МІНІ (табл. 3, составы 2.2, 2.3, 3.2 и 3.3, рис. 2, а, б).

Важно отметить, что применение глины Cloisite 30В, обработанной ПАВ, позволяет при использовании режимов НЭ получать нанокомпозиты, обладающие высокой деформационной способностью и при концентрации СГС 3 % (табл. 3, составы 5.2 и 5.3, рис. 2, г). Высокой деформационной способностью обладают также образцы со спаем, полученные из данных материалов. Можно полагать, что при этом несвязанная часть ПАВ (не хемосорбированная на наночастицах глины) выполняет функции лубриканта, обеспечивая повышенную деформационную способность нанокомпозитов.

В целом следует отметить, что переход от ЭР к режимам НЭ позволяет получать нанокомпозиты с существенно улучшенными деформационно-прочностными характеристиками. В условиях выполненного эксперимента оптимальный комплекс показателей механических свойств получен при наиболее глубоком переохлаждении расплава ПЭТ (работе материального цилиндра

экструдера в режиме НЭ-II), табл. 2. Введением наноглин в ПЭТ и переходом к режиму НЭ достигается повышение верхнего предела текучести ($\sigma_{ТВ}$) с 56 до 60 МПа и нижнего предела текучести ($\sigma_{ТН}$) с 23 до 27 МПа. Все образцы, содержащие СГС, характеризуются высокой прочностью спаев потоков расплава (уровень значений $\sigma_{ТВ}$ и $\sigma_{ТН}$ для образцов со спаем примерно соответствует таковому для образцов, полученных без спая потоков расплава, табл. 3). Как видно из данных табл. 3, температурный режим работы экструдера оказывает сильное влияние на значения ПТР композитов ПЭТ/глина. Независимо от типа и концентрации СГС переход от ЭР к режимам НЭ сопровождается снижением значений ПТР. Данный факт – следствие снижения степени деструкции макромолекул при использовании режимов низкотемпературной экструзии.

По данным ДСК (табл. 4), добавки наноглин оказывают нуклеирующее влияние на кристаллизацию ПЭТ из расплава, что фиксируется по повышению значений $T_{кр}$ на 5,2–10,4 °С (по сравнению с составом 1, не содержащим СГС), а также значений теплот плавления и кристаллизации, зависящих от степени кристалличности полиэфира. Следует отметить, что температурный режим работы экструдера также заметно сказывается на кристаллизующести материала. Повышение степени переохлаждения расплава при переходе от ЭР к режиму НЭ-II при концентрации наноглины 1 % (составы 2.1–2.3 и 4.1–4.3) несколько повышает нуклеирующую активность нанонаполнителя, что фиксируется по росту значений $T_{кр}$. Однако степень кристалличности, оцениваемая по величине $\Delta H_{кр}$, незначительно отличается от таковой для материалов, полученных по режиму ЭР (табл. 4, составы 2.1 и 2.3, 4.1 и 4.3). Причиной этого является, видимо, тот факт, что при чрезмерно большом количестве зародышей структурообразования в кристаллизующемся расплаве термопласта его кристалличность может даже снижаться вследствие пространственного ограничения роста кристаллитов [14; 15]. Дополнительный вклад в снижение кристалличности может вносить выраженная анизотропия формы и высокая удельная поверхность частиц наполнителя, ограничивающие подвижность фрагментов макроцепей при кристаллизации.

Т а б л и ц а 4. Влияние добавок наноглин на структуру ПЭТ

Обозначение состава в соответствии с табл. 2	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г
1	246,2	9,1	186,9	27,1
2.1	251,7	13,8	192,1	30,0
2.2	250,9	16,0	195,1	25,9
2.3	250,9	13,2	195,6	29,7
3.1	250,4	17,0	197,3	33,1
3.2	251,2	13,1	196,1	28,4
3.3	250,4	14,6	194,3	22,8
4.1	250,2	15,6	196,1	31,2
4.2	251,1	13,6	197,3	29,7
4.3	250,4	20,7	197,4	31,9

Примечания: $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ – соответственно температура и удельная теплота плавления ПЭТ; $T_{кр}$, $\Delta H_{кр}$ – температура и удельная теплота кристаллизации из расплава ПЭТ.

На рис. 3 приведены дифрактограммы исходных глин М1Н1 и Cloisite 30В, а также данных глин, введенных в ПЭТ в количестве 3 %.

Из анализа характера дифрактограмм видно, что наноглина Cloisite 30В, независимо от режима компаундирования в композитах ПЭТ/Cloisite 30В – 3 %, находится в интеркалированном состоянии, положение максимума основного дифракционного пика при $2\theta \approx 3,6^\circ$ лишь незначительно смещается в малоугловую область. Более существенные структурные измерения при введении в ПЭТ претерпевает исходная, не обработанная ПАВ, наноглина М1Н1 (рис. 3, а). При переходе от режима ЭР (рис. 3, а, кривая 3.1) к режимам НЭ (рис. 3, а, кривые 3.2 и 3.3) появляются интенсивные дифракционные пики при $2\theta \approx 3,7^\circ$, что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния d_{001} вследствие частичного интеркалирования макромолекул в галерею. С увеличением степени переохлаждения расплава (применения режима НЭ-II) степень интеркалирования возрастает и интенсивность рефлексов СГС становится сопоставима с уровнем фона, что позволяет предполагать значительную глубину эксфолиации СГС.

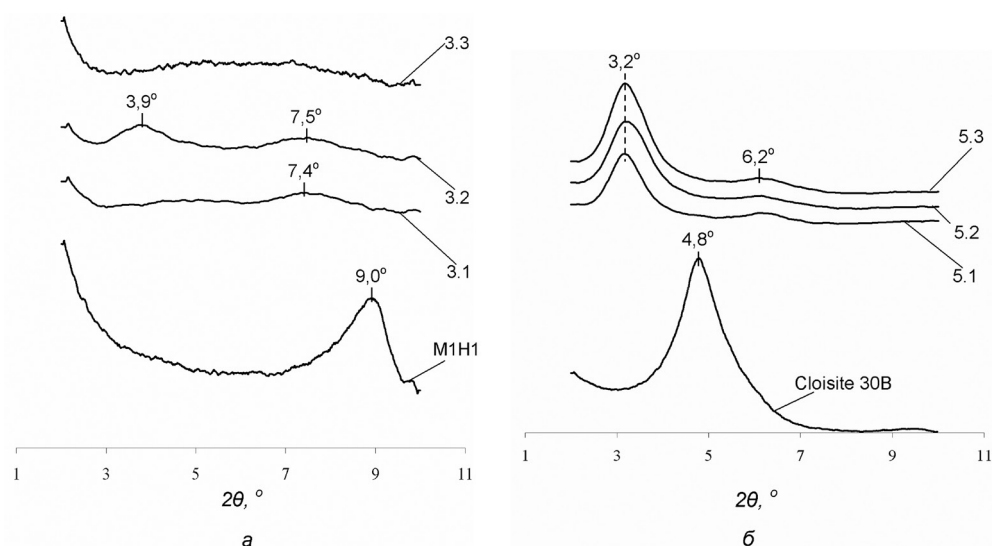


Рис. 3. Дифракционные кривые исходных наноглин М1Н1 (а), и Cloisite 30В (б), а также композитов ПЭТ/СГС; обозначения кривых приняты согласно табл. 2; а – составы ПЭТ/М1Н1 – 3 %; б – ПЭТ/Cloisite 30В – 3 %

Таким образом, применение режима НЭ позволяет не только снизить негативные последствия деструкции макромолекул ПЭТ и повысить за счет этого показатели механических свойств получаемых материалов, но также улучшить расслаивание в объеме полимера агрегатов наночастиц при использовании наноглин, не подвергнутых обработке ПАВ. Полученные данные могут быть положены в основу технологии упрочненных нанокompозитов ПЭТ/СГС. Поскольку процесс НЭ может быть реализован на современном технологическом оборудовании при производстве нанокompозитов в промышленном масштабе, то большой научный и практический интерес представляет его детальный анализ применительно к различным типам полимер/глинистых нанокompозитов.

Список использованной литературы

1. Synthesis of nylon 6-clay hybrid / A. Usuki [et al.] // J. of Materials Research. – 1993. – Vol. 8. – P. 1179–1184.
2. Okada, A. Twenty Years Of Polymer-Clay Nanocomposites / A. Okada, A. Usuki // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2006. – Vol. 291. – P. 1449–1476.
3. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокompозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В. А. Герасин [и др.] // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82, № 4. – С. 303–332.
4. Sinha, R. S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing / R. S. Sinha, M. Okamoto // *Progress in Polymer Science*. – 2003. – Vol. 28. – P. 1539–1641.
5. Utracki, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites / L. A. Utracki. – Rapra Technology. Shawbury, 2004. – Vol. 1.
6. Pavlidou, S. A review on polymer-layered silicate nanocomposites / S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides // *Progress in Polymer Science*. – 2008. – Vol. 33. – P. 1119.
7. Ke, Y. C. Polymer-Layered Silicate and Silica Nano-composites / Y. C. Ke, P. Stroeve. – Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier, 2005.
8. Galimberti, M. Rubber-clay nanocomposites. Science, Technology, and Applications / M. Galimberti. – New Jersey: Wiley & Sons, Inc. Hoboken, 2011.
9. Pesetskii, S. S. Tribological behavior of polymer nanocomposites produced by dispersion of nanofillers in molten thermoplastics / S. S. Pesetskii, S. P. Bogdanovich, N. K. Myshkin // *Tribology of polymeric nanocomposites* / ed. K. Friedrich and Alois K. Schlarb. – Oxford: Elsevier, 2013. – P. 119–162.
10. Kinetics of Polymer Melt Intercalation / R. A. Vaia [et al.] // *Macromolecules*. – 1995. – Vol. 28, N 24. – P. 8080–8085.
11. Песецкий, С. С. Макромолекулярные превращения в расплавах полиалкилентерефталатов и реакционная компатибилизация полиэфирных материалов / С. С. Песецкий, В. В. Шевченко, В. В. Дубровский // *Материалы. Технологии. Инструмент*. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 51–80.
12. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites / C. H. Davis [et al.] // *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2002. – Vol. 40. – P. 2661–2666.
13. Sanchez-Solis, A. Production of nanocomposites of PET-montmorillonite clay by an extrusion process / A. Sanchez-Solis, A. Garcia-Rejon, O. Manero // *Macromolecular Symposia*. – 2003. – Vol. 192, N 1. – P. 281–292.
14. Fornes, T. D. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites / T. D. Fornes, D. R. Paul // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 3945–3961.
15. Agabekov, V. V. Effect of Nanodisperse Carbon Fillers and Isocyanate Chain Extender on Structure and Properties of Poly(ethylene terephthalate) / V. V. Agabekov, V. V. Golubovich, S. S. Pesetskii // *J. of Nanomaterials*. – 2012. – ID 870307, 7 p. – DOI:10.1155/2012.870307.

Поступило в редакцию 06.04.2015