

Литература

1. Fleischmann C., Lievenbruck M., Ritter H. Polymers and dyes: developments and applications. *Polymers*, 2015, v. 7, № 4, p. 717-746.
2. Lenahan K.M., Wang Y.-X., Liu Y., Clans R.O., Heflin J.R., Marciu D., Figura C. Novel polymer dyes for nonlinear optical applications using ionic self-assembled monolayer technology. *Advanced Materials*, 1999, v. 10, № 11, p. 853-855.
3. Lewis A.L. Synthesis of fluorescently labeled biocompatible polymers. *Biomacromolecules*, 2011, v. 12, № 6, p. 2225-2234.
4. Saja V.S., Zong K., Pyo M. NIR-absorbing poly(thieno[3,4-b]thiophene-2-carboxylic acid) as polymer dye for dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. and Photobiol. A*, 2010, v. 212, № 2-3, p. 81-87.
5. Solpan D., Guran S., Saraydin D., Guven O. Adsorption of methyl violet in aqueous solutions by poly (acrylamide-cj-acrylic acid) hydrogels. *Radiat. Phys. Chem.*, 2003, v. 66, № 2, p. 117-127.
6. Соборовер Э.И., Тверской В.А., Токарев С.В. Оптический химический сенсор диоксида серы на основе пленок функциональных полимеров для контроля воздуха рабочей зоны. Сополимеры полидиметилсилоксанов с ионосвязанным катионом бриллиантового зеленого. *Журнал аналитической химии*, 2005, т. 60, № 5, с. 507-513.
7. Омельченко О.Д., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., Кравченко В.В., Ванников А.В., Тверской В.А. Химическая полимеризация анилина в присутствии смесей полимерных сульфокислот. Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2013, т. 55, № 4, с. 454-462.
8. Сидорова М.Ю., Тверской В.А., Шапиро Б.И., Михайлов А.С. Синтез и спектральные свойства водорастворимого полианилина. *Материаловедение*, 2011, № 11, с. 35-39.
9. Исакова А.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., Тверской В.А., Ванников А.В. Электрохимический синтез и спектроскопические свойства наноструктурированных полианилиновых слоев в присутствии полиамидосульфокислот различного строения. *Физикохимия поверхности и защита металлов*, 2008, т. 44, № 6, с. 615-619.
10. Грибкова О.Л., Митина Н.Е., Некрасов А.А., Иванов В.Ф., Тверской В.А., Таммеев А.Р., Ванников А.В. Комплексы 3,4-этилендиокситиофена с полимерными сульфокислотами различного строения: синтез, оптические и электрические свойства. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2015, т. 51, № 3, с. 275-280.
11. Gibson H.W., Baily F.C. Chemical modification of polymers. 13. Sulfonation of polystyrene surfaces. *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 1, p. 34-41.
12. Соборовер Э.И., Тверской В.А., Токарев С.В. Оптический химический сенсор диоксида серы на основе пленок функциональных полимеров для контроля воздуха рабочей зоны. Сополимеры акрилонитрила и алкилметакрилатов со стиролсульфонатом бриллиантового зеленого. *Журнал аналитической химии*, 2005, т. 60, № 3, с. 307-315.

УДК 541.6+546. 284

Н-алкиламмониевые модификаторы слоистых силикатов в системе полимер-слоистый силикат. Обзор.

М.Б. БЕГИЕВА, Ю.А. МАЛКАНДУЕВ, А.К. МИКИТАЕВ

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г.Нальчик
bsk@kbsu.ru

Рассмотрены проблемы разработки и исследования свойств композитных материалов с использованием N-алкиламмониевых модификаторов в системе полимер-слоистый силикат.

Ключевые слова: полимер, композитный материал, аммониевые модификаторы

The problems of the development and study of the properties of composite materials using N-alkylammonium modifiers in the polymer-layered silicate.

Keywords: polymer, composite, ammonium modifiers

Одно из интереснейших и перспективных направлений в науке о полимерах последних 15–20 лет представляет собой разработка принципов получения органо-неорганических нанодисперсных композиционных материалов. Синтез олигомеров и полимеров, создание полимер-силикатных композитов на их основе имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Внедрение полимеров в галереи слоистого силиката открывает возможность целенаправленной разработки полимерных материалов, обладающих улучшенными физико-химическими характеристиками, такими, как высо-

кие прочность и адсорбционные свойства, термостойкость, низкая газопроницаемость, повышенная огнестойкость. Многочисленные исследования в этой области освещены в работах отечественных ученых: Помогайло А.Д., Антипова Е.М., Микитаева А.К., Заикова Г.Е., Ломкина С.М., Иванюка А.В., Герасина В.А., Голубевой А.Ю., Бахова Ф.Н., Беданова А.Ю., Чвалуна С.Н., Новокшоновой Л.А. и др., а также зарубежных специалистов: Гуріна Г.І., Peila R., Aranda P., Sarkar M., Chunyang W., Nigmatullin R., Xu W.B., Zulfikar S. [1–24].

Создание нанокompозитов осложняется плохой совместимостью органических и неорганических составляющих, а также необходимостью подбора оптимальных условий диспергирования силикатного наполнителя. Поэтому ранее предпринималась попытка решения этой проблемы модифицированием глины путем введения в ее структуру поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности, четвертичных аммониевых соединений с разными длинами N-алкильного заместителя [25, 26, 3]. В работе [25] было показано, что введением органических молекул, способных к ван-дер-ваальсовому взаимодействию или ион-дипольному взаимодействию с поверхностью глины, сродство с глиной убывает в ряду $R_2N^+H > RN^+H_2 > RN^+H_3$ и увеличивается с ростом длины алифатической цепи иона. Простейшие алкиламмониевые катионы Me_4N^+ и алкиламинаы $MeNH_2$, Me_2NH , Me_3N эффективно вытесняют ионы Na из монтмориллонита (ММТ), делая поверхность глинистого материала органотфильной [26], что приводит к ее совместимости с макромолекулами. В результате ионообменной сорбции катионов Me_4N^+ с короткой алифатической цепью межплоскостное расстояние увеличивается всего на ~ 0.5 нм [27]. Увеличение межплоскостного пространства глинистых минералов при модифицировании зависит от заряда силикатных пластин и ЕКО силиката, размера и формы молекул, числа и длины алифатических цепей. Анилин, н-бутиламин, пиридин поглощаются глиной, увеличивая межплоскостное расстояние на ~ 0.6 нм, введение аминотмасляной, аминоткапроновой кислот, взятых в избытке, – на 1.2 нм [28]. Наибольшие успехи в плане модифицирования слоистых силикатов были достигнуты при введении ПАВ с числом атомов углерода от 6 до 20 [27, 29, 3]. Такие органоглины позволяют разрушить агломераты, образованные в результате слипания отдельных кристаллитов слоевого силиката. Адсорбция ПАВ способствует повышению гидрофобности глины, тем самым улучшая проникновение макромолекул полимера в межплоскостные пространства. В работе [27, 29] обсуждаются результаты экспериментов по термической стабильности ММТ и изменению цвета органоглин, модифицированных четвертичными аммониевыми соединениями с тремя метильными радикалами и четвертыми различными радикалами с числом атомов углерода в главной цепи от 16 до 18. Показано, что различие модифицированной органоглины и исходного ММТ наблюдается в температурном интервале от 200°C до 500°C. При введении таких органоглин экструдированием в полистирол и полипропилен получали нанокompозиты с высокой термо- и огнестойкостью. В работе [30] было исследовано пять типов образцов ММТ фирмы "Southern Clay Products": немодифицированный образец (CNa) и четыре образца органомонтмориллонита, модифицированные интеркалятами. Интеркалятами являются четвертичные аммониевые соединения, где четвертый радикал отличается числом атомов углерода в главной цепи от 16 до 18 (C30B, C10A, C25A, C15A). Авторы исследовали влияние гидрофильно-гидрофобного баланса ММТ на способность к интеркаляции молекул эпоксидного полимера в межслоевое пространство силиката при проведении процесса отверждения *in situ*. Отмечено, что межплоскостное расстояние для CNa составляет ~ 1.2 нм; для модифицированных органоглин – C30B ~ 1.8 нм, C10A ~ 2.1 нм, C25A ~ 2.0 нм, C15A ~ 3.2 нм, с C15A образуется микрокомпозит, C30B – нанокompозит, с C10A формируется интеркалированный нанокompозит. CNa имеет слабое химическое сродство к эпоксидному материалу. Сопоставление теплофизических свойств микрозита C15A и нанокompозита с C30B показало, что микрозит имеет более высокую температуру стеклования (на

27°C больше) и имеет небольшое преимущество по механическим свойствам. Были исследованы свойства нанокompозитов на основе полиэтилена (ПЭ) и CNa, C20A аналог C15A, C30B. Результаты показали, что модуль упругости материала увеличивается в 1.5 раза, прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве снижаются незначительно для нанокompозита с содержанием 2.7–15.0% C20A. Значение модуля ненаполненного полимера соответствует 90°C, что считается пределом рабочих температур полимера, для нанокompозитного материала с содержанием 6.7% (масс.) это значение сохраняется до 116°C. Анализ литературных данных показывает, что в работах [27–31], посвященных проблеме получения нанокompозитов на основе различных видов полярных полимеров (полиэфиров, полиамидов и других), и монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми основаниями, наблюдается возможность получения интеркалированной и эксфолированной структур [31–36]. В случае использования полиолефинов успехи в получении нанокompозитов являются более скромными [37, 38].

В настоящее время в мире проводятся интенсивные исследования по созданию полимерных нанокompозитов с применением слоистых силикатов, способных к эксфолиации (расслоению) на единичные слои нанометровой толщины в полимерной матрице. Наноматериалы с высокой степенью эксфолиации слоистых частиц обладают повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью и термостойкостью, улучшенными барьерными свойствами и повышенной огнестойкостью при низком содержании наполнителя, т.е. без существенного увеличения плотности и ухудшения перерабатываемости материала, а также без существенного влияния на прозрачность полимерного материала. Полиолефины являются самыми крупнотоннажными промышленными полимерами с легкой перерабатываемостью, химической стойкостью, низкой стоимостью и широким спектром областей применения. Разработка новых нанокompозиционных материалов на их основе должна расширить области их применения в качестве конструкционных материалов с повышенными жесткостью, деформационной теплостойкостью, барьерными характеристиками и огнестойкостью.

В работе [39] изучены особенности получения нанокompозитов на основе линейного сополимера этилена с бутеном-1 с модифицированной глиной – $C_{18}H_{37}N^+H$ (монослой парафинового слоя) и Cloisite 20A $(CH_3)_2(R_2)N^+$ (бислой парафинового слоя). Авторами показано, что модуль Юнга (E) при наполнении ПЭ 3–5% (масс.) модифицированной органоглины повышается от 38% до 56%, Na-ММТ снижается до 188 МПа, для гомополимера – 147 МПа и приводит к снижению относительного удлинения ϵ . При использовании Cloisite 20A наблюдается увеличение скорости горения v . Авторы объясняют данное явление термодеструкцией модификатора, содержание которого значительно выше. Горение сопровождалось вспучиванием нанокompозита. В работе [40] отмечено, что модифицирование ММТ проводили четвертичной фосфониевой солью $[(C_{18}H_{37})(C_6H_5)P]^+Br$, нанокompозит получали на основе линейного ПЭ низкой плотности с модифицированной ММТ. Прочностные свойства образцов Na-ММТ и P-ММТ несущественно отличаются от свойств базового полимера, в то время как модуль упругости возрастает на 5 и 15 % соответственно. В работе [41] изучены структура и свойства нанокompозитов на основе полибутилена-1 и наноглины Cloisite 15A. В нанокompозите плотность полимерных блоков ламелей значительно ниже, агломерация происходит вокруг частиц глины, которые гомогенно распределены в полимерной матрице в виде маленьких тактоид. Су-

щественного расслоения частиц ММТ не наблюдается. Происходит удвоение модуля упругости и повышение температуры деструкции на 50°C по сравнению с гомополимером. В работах [41, 42] показано, что модуль Юнга материала выше, тогда как величина прочности равна или несколько ниже, а удлинение при разрыве всегда ниже для нанокомпозиов по сравнению с аналогичными характеристиками "чистого" полимера.

Показана возможность получения нанокомпозиов, эффективно адсорбирующих тяжелые металлы и обладающих пролонгирующим биоцидным действием на основе органо-модифицированного монтмориллонита, содержащего в своем составе четвертичные аммониевые катионы гуанидина [43].

Нанокомпозиы с повышенной термостойкостью, теплоустойчивостью, огнестойкостью и улучшенными барьерными свойствами получены и изучены в работах [44–54].

Микитаев А.К. и сотруд. [44–52] получали нанокомпозиы на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ), полибутилентерефталата (ПБТ), ПЭ, ПП и Na-ММТ, выделенного из бентонитовой глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР), модифицированного как четвертичными аммониевыми, так и четвертичными фосфониевыми основаниями органоглин. Показано, что полученные нанокомпозиы ПЭТ и ПБТ с содержанием 5% (масс.) модифицированной органоглины, имеют более высокую скорость кристаллизации в 1,67 раза, чем для чистого гомополимера. Температура начала деструкции увеличивается для всех полученных нанокомпозиов до 5% (масс.) включительно. Введение небольших (до 5 масс. %) количеств органоглины в полимерную матрицу приводит к существенному улучшению эксплуатационных свойств полимеров. В частности, наблюдается повышение теплостойкости, характеризуемой температурой размягчения по Вика. Целью работ [48, 49] являлся теоретический анализ физических основ повышения теплостойкости для нанокомпозиов полимер/органоглина. В качестве матричного полимера были использованы полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки В-У456 со средневесовой молекулярной массой $M_w = 3 \cdot 10^5$ производства Узбекистана (аналог отечественного ПЭВП-276-73) и полипропилен (ПП) марки Каплен 01 030 с $M_w = 2,3 \cdot 10^5$ производства Российской Федерации. В качестве нанонаполнителя применяли природную глину, модифицированную согласно патенту RU2007128379. Ее содержание во всех исследуемых нанокомпозиатах составляло 5 масс. %. Температура размягчения по Вика нанокомпозиов определялись двумя характеристиками исходного матричного полимера (T_p^M и $T_{пл}$) и структурой нанокомпозиата ($j_{пл}$).

Приведенный обзор свидетельствует о том, что для нанокомпозиов на основе полиолефинов пока не удается достичь значительных эффектов изменения всего комплекса механических и функциональных свойств. Это связано с ограниченной совместимостью неполярных полимеров с алюмосиликатами и трудностью реализации высокой степени расслоения частиц слоистого наполнителя на единичные нанослои в полиолефиновой матрице, от которой в первую очередь зависит эффективность улучшения комплекса свойств полимерных нанокомпозиций.

Теоретический и практический интерес представляют и результаты работ [70–76], где авторами были исследованы производные N,N-диаллиламинокарбоновых кислот, в качестве модификатора монтмориллонита натриевой формы для последующего получения композита на основе неполярного полиолефина-полипропилена. N,N-диаллиламинокарбоновые кислоты по своей структуре отличаются от ранее описанных четвертичных аммониевых оснований – являются протонированной формой N-алкил-N,N-диаллиламинов, имеют разную длину N-алкильного заместителя, которая содержит карбоксильную группу. Показано, что полученные композиты можно использовать в качестве конструкционных материалов. Наиболее оптимальным является добавление 3?5 мас.% модифицированной органоглины в полипропилен. При этом ударная вязкость увеличивается на 14% (без надреза) и на 10% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе на 11,5%; модуль упругости при растяжении на 11%. В случае наполнения ППС 5 мас.% органоглины повышаются ударная вязкость на 33,5% (без надреза) и на 10,6% (с надрезом в 5 мм); модуль упругости при изгибе и растяжении сохраняются. Дальнейшее увеличение содержания органоглины до 7 мас.% приводит к уменьшению механических показателей. Интеркалированная структура, формирующаяся в композите, предполагает изменение конформации молекулярных цепей полипропилена, что приводит к более плотной упаковке межфазных областей по сравнению с объемной полимерной матрицей, поэтому, во всех случаях относительное удлинение уменьшается. Горючесть композитов оценивали по параметрам скорости распространения пламени и времени горения образцов. Отмечено, что при введении 3–5 мас.% модифицированного Na⁺-ММТ в ППС наблюдается уменьшение скорости распространения пламени на 74–79%. Замедление скорости горения композита предполагают, что связано с ограничением диффузии кислорода воздуха в материал из-за наличия барьерного слоя, создаваемого плоскими частицами ММТ.

Табл. Состав и характеристики нанокомпозиов ПЭВП/ММТ и ПП/ММТ.

Матричный полимер	Модификатор	Содержание модиф. масс. %	E_n , ГПа	T_p , К	T_p^T , К	Δ , %	T_p^T , К	Δ , %
ПЭВП	Мочевина	5	1,38	369	368	0,30	365	1,10
ПЭВП	Меламин	10	1,40	368	368	-	366	0,60
ПЭВП	Метакрилатгуанидин	5	1,35	365	367	0,55	365	-
ПЭВП	Метакрилатгуанидин	10	1,36	366	367	0,27	365	0,30
ПЭВП	Метакрилатгуанидин	20	1,20	367	364	0,82	362	1,40
ПЭВП	Акрилатгуанидин	5	1,20	368	364	1,10	362	1,60
ПЭВП	Акрилатгуанидин	10	1,58	367	366	0,27	369	0,50
ПЭВП	Акрилатгуанидин	20	1,49	370	370	-	367	0,80
ПП	Мочевина	5	1,43	382	397	3,90	389	0,50
ПП	Мочевина	10	1,40	391	397	1,50	390	1,0
ПП	Акрилатгуанидин	5	1,47	388	398	2,60	390	0,50
ПП	Метакрилатгуанидин	5	1,45	394	398	1,0	389	1,30

Результаты проведенных работ показывают, что при добавлении низкого содержания наполнителя на основе N-алкиламмониевых модификаторов (1–6% масс.) в неполярные полимеры способствуют улучшению механических свойств по сравнению с ненаполненными исходными полимерами, способствует повышению термических свойств и понижению горючести материалов.

Литература

1. Герасин В.А., Zubova T.A., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Мерекалова Н.Д., Королёв Ю.М., Антипов Е.М. "Структура полимер/ Na^+ -монтмориллонит нанокомпозитов, полученных смешением в расплаве" // Российские нанотехнологии, Т.2, №1-2, 2007, С.90-105.
2. Иванюк А.В., Герасин В.А., Ребров А.В., Павелко Е.М., Антипов Е.М. Эксфолированные нанокомпозиты глина-полиэтилен, полученные полимеризацией *"in situ"*. Синтез, структура, свойства. // Инженерно-физический журнал. - 2005. - Т. 78- № 5. - С. 87–92.
3. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королёв Ю.М., Fischer H.R., Антипов Е.М. Структура формирующихся на Na^+ -монтмориллоните слоёв поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами. // Высокомолек. соед. А. - 2005. - Т. 47 - №9 - С.1635-1651.
4. В.А. Герасин, Ф.Н. Бахов, Н.Д. Мерекалова, Ю.М. Королев, Т.Л. Zubova, Е.М. Антипов. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом. // Инженерно-физический журнал - 2005. - Т. 78- № 5- С.35 - 40
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. Химия. Москва. - 1978. - 198 с.
6. Дубникова И.Л., Березина С.М., Королев Ю.М., Никифорова Г.Г. Морфология и динамические механические свойства нанокомпозитов на основе полипропилена и слоистого силиката. // Высокомолек. соед. Сер. А. - 2005. -Т. 47. - № 11- С. 1956-1970
7. Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Николаева Г.Ю., Козлов Д.Н., Пашинин П.П., Антипов Е.М., Герасин В.А., Бахов Ф.Н. Межслоевая структура наполнителя для полимер-силикатных нанокомпозитов нового поколения. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение. Сб. науч. тр. - Тверь: Твер. гос. ун-т. - 2005. - Вып. 11- с. 63-70.
8. Иванюк А.В., Адров О.И., Герасин В.А., Гусева М.А., Fischer Y.R., Антипов Е.М. Нанокомпозиты полиэтилен/ Na^+ монтмориллонит, полученные полимеризацией *"in situ"*. // Высокомолек. соед. Серия А. - 2004. -Т. А.46- № 11- С. 1945-1953
9. Прохоров К.А., Сагитова Е.А., Николаева Г.Ю., Козлов Д.Н., Антипов Е.М., Герасин В.А., Гусева М.А. Исследование фазового состава полиэтилена в нанокомпозитах полимер/глина. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства, применение. Сб. науч. тр. - Тверь: Твер. гос. ун-т. - 2004. -Вып. 10- С. 22.
10. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В. Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я. В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструктивных материалов к высокотехнологичным применениям. // Усп. хим., 82:4 -2013. - С.303-332.
11. Hwu J.M., Jiang G.J. Preparation and Characterization of Polypropylene-Montmorillonite Nanocomposites Generated by In Situ Metallocene Catalyst Polymerization J.Appl.Pol.Sci. - 2005 - V.95 - p. 1228.
12. Liu C., Tang T., Huang B. In Situ Homopolymerization and Copolymerization Catalyzed by Zirconocene Catalysts Entrapped inside Functionalized Montmorillonite J. Pol. Sci, Part A. - 2003. - V. 41- p. 2187.
13. Ma J., Qi Z., Hu Y. Synthesis and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites J. Appl. Pol. Sci. - 2001 - V. 82 - p. 3611.
14. Yang F., Zhang X., Zhao H., Chen B., Huang B., Feng Z. Preparation and Properties of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites by In Situ Polymerization J. Appl. Pol. Sci. - 2003. - V.86 - p.3680.
15. He A.H., Hu H.Q., Huang Y.J., Dong J.Y., Han C.C. Isotactic Poly(propylene)/Monoalkylimidazolium-Modified Montmorillonite Nanocomposites: Preparation by Intercalative Polymerization and Thermal Stability Study. Macromol Rapid Commun - 2004 -V. 25 - p. 2008.
16. Новокшнова Л.А., Бревнов П.Н., Гринев В.Г., Чвалун С.Н., Щеголихин А.Н., Кузнецов С.П. Нанокомпозиционные материалы на основе полиэтилена и слоистых силикатов: синтез, структура, свойства. Российские нанотехнологии. -2003 -Т.3- №5-6- С.86
17. He L., Wang, J. Li, J. Dong, C. Han. Preparation of exfoliated isotactic polypropylene/alkyl-triphenylphosphonium-modified montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative polymerization, Polymer-2006. - 47. -1767.
18. Jin Y-H, Park H-J, Im S-S, Kwak S-Y, Kwak S. Polyethylene/clay nanocomposite by in situ exfoliation of montmorillonite during Ziegler-Natta polymerization of ethylene. Macromol Rapid Commun- 2002. - V. 23- p. 135.
19. Hwu J.M., Jiang G.J. Preparation and Characterization of Polypropylene-Montmorillonite Nanocomposites Generated by In Situ Metallocene Catalyst Polymerization J. Appl. Pol. Sci. - 2005. - V. 95. - p. 1228.
20. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композитов. Химия. Москва. - 1978. - 208 с.
21. Properties of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposites by In Situ Polymerization J. Appl. Pol. Sci. - 2003. - V. 86- p. 3680.
22. Ma J., Qi Z., Hu Y. Synthesis and Characterization of Polypropylene/Clay Nanocomposites J. Appl. Pol. Sci. - 2001. - V. 82. - p. 3611.
23. Xie W., Gao Z., Pan W., Vaia R., Hunter D. Singh Thermochimica acta. -2001. -P.339-350
24. Theng B.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes Elsevier. Amsterdam;Oxford;New York. -1979.
25. Гудович Н.В., Овчаренко Ф.Д. Коллоид журн. - 1963. - 25.407
26. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Наукова думка. - 1975.
27. Theng B.K.G. The Chemistry of Clay - Organic Reactions. Adam Hilger. London. - 1974.
28. Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Johnston N.J., Smith J.G., Connel J.W. Polymer. - 2002. - P. 813-822.
29. С.Н. Чвалун, Л.А. Новокшнова, А.П. Коробко, П.Н. Бревнов. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ*. //Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим. об-ва Д.И. Менделеева). - 2008. - Т. LII. - №5. - С.52-57
30. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi U., Kamigaito O. // J.Polym.Sci., Polym. Chem. - 1993. - V.31. - P.983.
31. Kuppa V., Manias E. // Chem.Mater. -2002. -V.14 -P.2171
32. Yao K.J., Song M., Hourston D.J., Luo D.Z. // Polym. -2002. -V.43- P.1017
33. Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shields J.R., Trulove P., Delong H.C. // J.Polym.Sci., Polym. Phys. - 2002. - V.40. - P.2661.
34. Lee D.C., Jang L.W. // J. Appl. Polym. Sci. - 1996. -V.61. - P.1117
35. Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A. // J. Appl. Polym. Sci. - 1998. - V.67. - P. 87.
36. Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., Choi Y.S., Chung I.J. // Polym. - 2001. - V.42 - P.9819.
37. Бахов Ф.Н. Дис...канд. хим.наук. М.: ИХХС РАН. - 2007
38. Ашуров Н.Р., Садыков Ш.Г., Долгов В.В. Структура и свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена и монтмориллонита. // Высокомолек. соед. Серия А. -2012. - Т.47. -№9. - С.1403-1408.
39. Долгов В.В., Ашуров Н.Р., Шевелева Е.Е., Хакбердиев Э.О. Упругопрочностные, барьерные, термические и огнестойкие свойства нанокомпозитов на основе линейного полиэтилена с монтмориллонитом. // Ж. приклад. химии. - 2013. - Т.86. - вып.12. С.1938-1949
40. Идиятуллина Г.Х., Вольфсон С.И., Сабиров Р.К., Яруллин Р.С. Влияние монтмориллонита CLOISITE 15А на структуру и свойства полибутилена-1. // Высокомолек. соед. Серия А. - 2012. - Т.54. - №6. - С.894-899.
41. Антипов Е.М., Гусева М.А., Герасин В.А., Королёв Ю.М., Ребров А.В., Fischer H.R., Разумовская И.В. Структура и деформационное поведение нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности и модифицированных глин. // Высокомолек. соед. Серия А. - 2003. -Т.45. - №11. -С.1874-1884
42. Е.М. Антипов, А.А. Баранников, В.А. Герасин, Б.Ф. Шклярчук, Л.А. Цамалашвили, Н.Р. Fischer, И.В. Разумовская. Струк-

- тура и деформационное поведение нанокмпозитов на основе полипропилена и модифицированных глин // Высокомолек. соед. Серия А. - 2003. - Т.45. - №11. - С.1884-1899
43. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х. Синтез, структура и свойства гибридных нанокмпозитов на основе мономерного и полимерного метакрилата гуанидина и слоистых алюмосиликатов // Высокомолек. соед. Серия Б. - 2009. - Т.51. - №9. - С.1723-1728.
44. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А. Нанокмпозитные полимерные материалы на основе органогилин // Пластм. Массы. - 2004. - №12. - С.45-50.
45. В.А. Борисов, А.Ю. Беданов, А.М. Кармоков, А.К. Микитаев, М.А. Микитаев, Э.Р. Тураев. Свойства полимерных нанокмпозитов на основе органоимодифицированного Na⁺-монтмориллонита // Пласт.массы. - 2007. - №5. - С.30-33.
46. Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Пахомов С.И., Лигидов М.Х., Микитаев А.К. Разработка новых органогилин для получения полимерных нанокмпозитов с регулируемыми свойствами // Известие высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2012. - Т.24. - №5. - С.86-88
47. Шустров Г.Б., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. // Матер. VII Междунар.научн.конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии". Кисловодск - 17-22 сентября 2007. - С. 239-241.
48. Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структура и свойства нанокмпозитов полимер/органоглина. М.: Издательство РХТУ им. Д.И.Менделеева. - 2013. - 316с.
49. Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. Нанокмпозитные полимерные материалы на основе органогилин с повышенной огнесоикостью // Пласт.массы. - 2005. №4. - С.36-43.
50. Пекаръ С.С., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // Наукоемкие технологии. - 2011. - Т.12. - №10. - С.79-81.
51. Мурзаканова М., Борукаев Т.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. // Современные проблемы науки и образования. - 2013. - №3. - С.48
52. K. Chrissafisa, D. Bikiaris. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers. Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta* 523 -2011- p.125
53. J. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 52. -2011. -№ 5. - p.128
54. Shyluk W.P. Poly(1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl Sulfate.) // *J. Appl. Polymer.Sci.* -1964. -V.8. -P.1663.
55. McCormik C.L., Salazar L.C. Water-Soluble copolymers. XLII. Cationic polyelectrolytes of acrylamide and 2-acryl-amido-2-methyl-propantrimethyl ammonium chloride. // *J. Polym. Sci.* -1993. - V.31. - №5. - P.1099.
56. Kokufuta E., Kokubo S., Iwais. Electroforesis and coloid titration of poly (N,N-dimethyldiallylammonium chloride.) // *Shikizai Kyo-kaishi.* - 1976. - V.49. -P.589. с.А.1977. 9018v.
57. Kokufuta E., Kokubo S., Iwais. Effect of ionic Strength and pH on the electroforetic mobility and viscosity of poly(N,N-dimethyldiallylammonium chloride.) // *Nippon Kagaku Kaishi.* -1976. -V.8. -P.1335. с.А. 1977. 44129d.
58. Васильева О.В., Давыдов А.В., Колганова И.В. // Доклады АН СССР. -1989-Т.276. -№3. -С.621?624.
59. Милч М.В., Федорова Д.Л., Топчиев Д.А. // Вестник дерматологии. - 1988. -№5. -С.25-32.
60. Munoz-Muniz O., Juaristi E. Enantioselective alkylation and protonation of prochiral enolates in the asymmetric synthesis of γ -amino acids // *Tetrahedron.* - 2003. - 59. - N 23 - С. 4223-4229.
61. Shendage Deepak M., Frohlich Roland, Bergander Klaus, Haufe Gunter Asymmetric synthesis of γ -fluorinated α -amino acid derivatives // *Eur. J. Org. Chem.* - 2005- N 4. - С. 719-727.
62. Lygo Barry, Andrews Benjamin I. Asymmetric phase-transfer cata-lysis utilizing chiral quaternary ammonium salts: Asymmetric alkylation of glycine imines *Accounts Chem. Res.* - 2004. 37, N 8, с. 518-525..
63. Kitamura Masanori, Shirakawa Seiji, Maruoka Keiji Powerful chiral phase-transfer catalysts for the asymmetric synthesis of α -alkyl- and α,α -dialkyl- α -amino acids // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2005. - 44. - N 10 - С. 1549-1551.
64. Bielawski Krzysztof, Bielawska Anna, Muszynska Anna, Slodownik Tomasz, Mityk Wojciech, Anchim Tomasz Synthesis and cytotoxic properties of novel alkylating derivatives of L-proline // *Sci. pharm.* - 2005. - 73 - N 2 -С. 193
65. Jew Sang-sup, Jeong Byeong-Seon, Lee Jeong-Hee, Yoo Mi-Sook, Lee Yeon-Ju, Park Boon-saeng, Kim Myoung Goo, Park Hyeung-geun Highly enantioselective synthesis of α -alkyl-alanines via the catalytic phase-transfer alkylation of 2-naphthyl aldimine tert-butyl ester by using O(9)-allyl-N(1)-2',3',4'-trifluorobenzylhydrocinchonidinium bromide *J. Org. Chem.* - 2003. - 68- N 11.- С. 4514-4516.
66. Andres Jose M., Munoz Eva M., Pedrosa Rafael, Perez-Encabo Alfonso Manipulating L-aspartic and L-glutamic acids - diastereoselective synthesis of enantiopure β -amino- γ -hydroxy acids and γ -amino- δ -hydroxy acids // *Eur. J. Org. Chem.* - 2003. - N 17. - С. 3387-3397.
67. Ellis Trevor K., Martin Collin H., Tsai Gary M., Ueki Hisanori, Soloshonok Vadim A. Efficient synthesis of sterically constrained symmetrically α,α -disubstituted α -amino acids under operationally convenient conditions // *J. Org. Chem.* -2003. - 68. - N 16. - С. 6208-6214.
68. Maruoka Keiji Catalytic asymmetric synthesis of α -amino acid derivatives and peptides using chiral phase-transfer catalysts // *Proc. Jap. Acad. B.* - 2003. - 79. - N 7 - С. 181?189.
69. Verardo Giancarlo, Geatti Paola, Pol Elena, Giumanini Angelo G. Sodium borohydride: A versatile reagent in the reductive N-monoalkylation of α -amino acids and α -amino methyl esters // *Can. J. Chem.* - 2002. - 80 - N 7 - С. 779-788.
70. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и способ получения. / Бегиева М.Б.,Хараев А.М.,Бажева Р.Ч, Альмова А.А., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К.// Патент (РФ) №2458045- От 10. 08.2012. - Регистрационный номер заявки № 2010108879 от 11.03.2010 г
71. N,N-диаллилвалин / Бегиева М.Б., Хараев А.М.,Малкандуев Ю.А.// Патент (РФ) №2533835 - От 24. 09.2014. - Регистрационный номер заявки № 2013135921 от 30.07.2013г
72. N,N-диаллиллейцин / Бегиева М.Б.,Хараев А.М., Малкандуев Ю.А.// Патент (РФ) №2529028 - От 30. 07.2014. - Регистрационный номер заявки № 2013135920 от 30.07.2013 г
73. N,N-диаллиласпарагиновая кислота и способ ее получения. / Бегиева М.Б., ХараевА.М., Бажева Р.Ч., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х.// Патент № 2473539 (РФ) - Заявка № 20101311492/04 - от 27.07. 2013.
74. Бегиева М.Б.,Кучмезова Ф.Ю., Мамхегов Р.М., Лигидов М.Х., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Структура и свойства кмпозитов на основе полипропилена и модифицированного Na⁺-монтмориллонита // Пласт.массы. - 2014. № 9-10. - С.31-43.
75. Бегиева М.Б., Шелгаев В.Н., Лигидов М.Х., Малкандуев Ю.А. Нанокмпозитные материалы на основе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты// Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2015. Т 58., №9. - С. 25-28
76. Бегиева М.Б., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Влияние модифицированного N,N-диаллиламиноизогексановой кислотой Na⁺-монтмориллонита на структуру и свойства полипропилена //Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2015.Т 58., №2.- С. 55-59