

УДК 72.03

Чутаев Булат Рустэмович

аспирант

E-mail: ch-001@mail.ru

Низамов Рашит Курбангалиевич

доктор технических наук, профессор

E-mail: Nizamov@kgasu.ru

Абдрахманова Ляйля Абдулловна

доктор технических наук, профессор

E-mail: laa@kgasu.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Модификация поливинилхлоридных композиций органосиликатами

Аннотация

Постановка задачи. Цель исследования – выявить эффективные органосиликаты различной химической природы для технологических и эксплуатационных свойств поливинилхлоридных композиций. Специфика поливинилхлорида, характеризующегося высокой вязкостью расплава и низкой термостабильностью, предопределяет трудности его совмещения с органосиликатами, поэтому выбор наиболее эффективных из них является одной из актуальных задач.

Результаты. Рассмотрена эффективность применения в качестве наполнителей поливинилхлоридных композиций основных промышленных выпускаемых органосиликатов Cloisite с использованием производных четвертичных аммониевых солей, различающихся длиной и природой алкильных цепей и других функциональных групп. В ходе исследований удалось установить, что, если в качестве наноразмерной добавки использовать органическую глину Cloisite 30B в концентрации 0,6 м.ч. для поливинилхлоридных композиций, можно увидеть, что прочность данного материала повышается на 23 %, при этом показатель текучести расплавов увеличивается в 1,5 раза.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что в ходе данной работы выявлено, что наибольшей эффективностью по комплексу положительного влияния на свойства поливинилхлорида оказывает природный монтмориллонит, модифицированный четвертичной солью аммония Cloisite 30B, содержащий, наряду с негидрированными остатками, талловое масло. Предложены возможные механизмы стабилизации и упрочнения, являющиеся результатом химических превращений функциональных групп таллового масла в матрице поливинилхлоридных композиций.

Ключевые слова: поливинилхлорид, органосиликат, полимерный нанокомпозит.

Введение

В сферах экономики получили широкое распространение композиционные материалы (КМ). Очень часто композиты состоят из нескольких фаз, но иногда всего из двух. В разделении фаз, как правило, можно наблюдать чёткое разделение границ. Когда фазы начинают взаимодействовать друг с другом появляется или изменяется часть свойств. Нанокомпозиты (НК) – относительно новый класс в строительстве среди КМ. У полимерных нанокомпозиционных материалов (ПНКМ) есть существенное преимущество, в сравнении с другими материалами. Это – повышение эксплуатационных свойств. Таким образом, ПНКМ обладают более высокими показателями тепло- и термостойкости. Изделия из ПНКМ обладают стабильностью размеров и при использовании они оказываются механически намного прочнее иных материалов. ПНКМ в сравнении с другими полимерами намного устойчивее к всевозможным агрессивным средам. Также, они обладают повышенным модулем упругости и трещиностойкостью. Есть несколько разных вариантов нанокомпозитных разработок. Академик С. Алдошин считал, что работы, которые проводятся в области полимерных наноматериалов – это в основном различные модификации ПНКМ за счёт введения наночастиц [1]. В

формировании полноценного нанокomпозиционного материала в настоящее время существует важная проблема, т.к. интегрировать микроколичество наноразмерных частиц (НРЧ) однородно в обрабатываемый полимер – почти невозможно. Это необходимо сделать ещё на этапе приготовления, что затрудняет дальнейшую работу с материалом.

Термопластичными матрицами в ПНКМ служат различные смеси из полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида, а также все эти компоненты отдельно. Чаще всего в мире используют три основных вида полимеров: поливинилхлорид (ПВХ), полипропилен (ПП) и полиэтилен (ПЭ).

В огромном количестве работ упор делается на разработку ПНКМ, где показатели лучше, чем в случае с полиолефинами на основе поливинилхлорида. Существуют две основные проблемы, с которыми можно столкнуться в процессе переработки:

- энергетическое воздействие при переработке ПВХ – процесс нестабильный. Любое термомеханическое воздействие на материал может привести к структурированию, деструкции и дегидрохлорированию;

- внутри матрицы поливинилхлорида высокая связь сплавов может заметно осложнить равномерное эмульгирование НРЧ.

Очень сложно выработать способ, при котором наноразмерные частицы смогут быть интегрированы в полимерную матрицу, поэтому на данный момент таких доступных и простых методов не существует. Агрегаты, в виде которых частицы существуют в полимерной матрице, негативно влияют на свойства, необходимые для использования полимерного материала.

Качественные эксплуатационные свойства материалов – это очень важный фактор, к которому стремятся разработчики строительных ПНКМ, синтезированных на основе ПВХ. Наиболее важны: долговечность, при условии, что она не зависит от природы НРЧ, уменьшение вязкости расплавов, увеличение термостабильности композиции. Также необходимо обеспечить индивидуальный подход в процессе разработки путей введения наночастиц в матрицу ПВХ.

Анализ исследований наполнения полимеров органосиликатами

Слоистые силикаты [2-6] – одни из наиболее широко используемых нанонаполнителей. Это слоистые природные неорганические структуры: монтмориллонит (ММТ) [7], гекторит [8], вермикулит [9], каолин, сапонин [10]. Основой применяемых слоистых силикатов являются пластинки толщиной ~1 нм и длиной 50-1500 нм [11-12].

При введении слоистых силикатов в полимер улучшаются его механические характеристики, стабильность размеров, увеличиваются теплостойкость и огнестойкость. Частицы глины способствуют кристаллизации полимера и увеличивают барьерные свойства, затрудняя диффузию различных газов.

Авторы [13] предлагают деление полимерных композиционных материалов слоистых силикатов на три типа. Опорой для разделения становятся условия синтеза, способ и природное происхождение компонентов.

Первым типом становится традиционный микрокомпозит.

Частицы этого материала остаются в исходном размере, что составляет несколько микрометров. При таком типе полимерных композиционных материалов, полимер не просачивается между слоями силиката.

Вторым типом является интеркалированная структура материала.

Данный вариант возникает, когда полимер просачивается между слоями силиката. В результате укрупняется межслоевое пространство, но сама структура, где слои упорядочены – сохраняется.

Третий тип – это эксфолиированный нанокomпозит.

В случае с ним, на отдельные слои расходуется сам силикат. Примерная толщина каждого слоя равна одному нанометру. В полимерной матрице проходит эмульгация слоёв.

Для повышения показателей смешиваемости с полимерной матрицей глины, представляющей собой слоистые силикаты, и улучшения диспергирования проходит предварительная модификация, как и в случае с УНТ [14]. Обработка поверхности позволяет снизить полярность глины и придать органическим соединениям сродство. Для создания данного эффекта необходимо провести замещение неорганических катионов

органическими (ионы алкиламмония). Такая обработка позволяет глине легко расслаиваться на отдельные пластины, т.к. возникают сдвиговые напряжения при смешении в расплаве полимера или при химических реакциях полимеризации исходного мономера.

Получить ПНКМ с использованием слоистых силикатов возможно также с помощью решения задач равномерного распределения в НРЧ-полимерной матрице. Они являются постоянными при работе со структурами такого рода [15-17]:

- процесс синтеза полимера – in-situ метод [15]. Этот метод позволяет интеркалировать мономер в межслоевое пространство слоистого силиката. Получается, что полимер возникает между силикатными слоями. Такие процессы как нагревание, диффузия органического инициатора, излучение вызывают полимеризацию в межслойном промежутке глины катализатором;

- смешение в растворе [16]. Силикат может набухнуть. К этому процессу приводят некоторые растворители, способные воздействовать на полимеры. Интеркалирование полимера из раствора – это процесс, состоящий из двух фаз, где изначально полимер замещает предварительно интеркалированный растворитель;

- смешение в расплаве [17]. Полимерная матрица в расплаве смешивается со слоистым силикатом. Очень важно, чтобы поверхность слоистого силиката в это время была абсолютно совместима с выбранным полимером. В таком случае полимер способен просочиться в межслойное пространство, в котором появляется возможность образовывать нанокомпозит с эксфолированной или интеркалированной структурой. Данный метод обладает следующими преимуществами:

- экологическая чистота, вследствие отсутствия органического растворителя;
- возможность применения на промышленном оборудовании (экструзия и литье под давлением);

- полимеры, которые было бы невозможно использовать в методах полимеризационного наполнения, метод смешения в расплаве позволяет перерабатывать.

Сейчас среди термопластов одним из самых многотоннажных является поливинилхлорид. ПВХ имеет огромное количество возможностей переработки по сравнению с другими термопластами. Из ПВХ производят широкую номенклатуру различных изделий [18-19]. ПВХ используют в строительстве, медицине, технике и сельском хозяйстве. 46 % используемых в мире полимеров – ПВХ, но ввиду высокой вязкости расплава и низкой термостабильности, он является одним из наиболее проблемных для переработки полимеров. Поэтому, модификация ПВХ, в том числе нанонаполнителями, остается одной из актуальных задач отрасли.

Материалы и методы исследований

Основные компоненты полимерной композиции используемых в экспериментальных исследованиях:

Стабилизаторы ПВХ:

- Двухосновной стеарат свинца (ДОСС) AKSTAB Pb BLS 51 (CAS 56189-09-4);
- теарат кальция (ТУ 6-09-4104-87).

Поливинилхлорид суспензионный марки SG-5.

Пластификатор ПВХ – ди-(2этилгексил)-фталат (ДОФ) (ГОСТ 8728-88).

Модификатор ударной прочности акриловый FM-50.

Таблица 1

Рецептуры жестких ПВХ-композиций

Компонент	Количество, м.ч.	
	Базовые композиции для пленочных образцов	Базовые композиции для экструдированных образцов
ПВХ	100	100
Стеарат кальция	3	-
ДОСС	-	5
FM-50	-	7
ДОФ	-	10
Модификатор	0÷1	0÷1

В табл. 1 указаны рецептуры жестких ПВХ-композиций, служившими базой исследования.

В качестве модификаторов ПВХ-композиций строительного назначения были отобраны наномодифицированные органоглины Cloisite 10, 15, 30.

Модификаторы Cloisite 10, 15, 30 представляют собой порошкообразные материалы на основе природного монтмориллонита, модифицированного четвертичными аммониевыми солями, сводные показатели которых представлены в табл. 2.

Перечень стандартных методов испытаний приведен в табл. 3.

Таблица 2

Сводные показатели модификаторов Cloisite 10, 15, 30

Наименование	Химическая формула	Размер частиц	Плотность/Насыпная плотность	Концентрация модификатора	Потеря массы при прокаливании, %	W, %	Межслоевое расстояние
Cloisite 10 А	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$	2-13 мкм	$1,9 \text{ г/см}^3$ $165,4 \text{ кг/м}^3$	125 мэкв /100 г глины	39	<2	1,92 нм
Cloisite 15 А	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	2-13 мкм	$1,66 \text{ г/см}^3$ $174,8 \text{ кг/м}^3$	125 мэкв /100 г глины	43	<2	3,15 нм
Cloisite 30 В	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	2-13 мкм	$1,98 \text{ г/см}^3$ $230,8 \text{ кг/м}^3$	90 мэкв /100 г глины	30	<2	1,85 нм

Таблица 3

Методы испытаний

ГОСТ	Названия ГОСТ и основные определяемые характеристики
14236-81	Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
4650-80	Пластмассы. Методы определения водопоглощения.
11645-73	Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.
14041-91 (ИСО 182/1-90)	Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов при высокой температуре у композиций и продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго красный.

Модификаторы в необходимом количестве смешивались с ПВХ и другими компонентами в лабораторном смесителе в течение 1-2 минут при 500-700 об/мин, а в количестве до 1 масс.ч. – путем приготовления премикса.

Для приготовления плёночных образцов применялся метод термопластикации на лабораторных вальцах. Температура валков = 160-180°C в течение 5-6 минут. Толщина зазора между валками ~0,010-0,020 см.

Изготовление экструдированных образцов осуществлялось экструзией композиции в двухшнековом экструдере Lab Tech Scientific LTE 16-40.

Обеспечение гомогенного распределения модификатора в полимерной композиции проводилось приготовлением различных премиксов. Премиксы порошкообразных модификаторов (Cloisite 10, 15, 30) готовились путем высокоэнергетического смешения на планетарной шаровой мельнице. Подробная рецептура приготовления премиксов указана в табл. 4. Были подготовлены премиксы различной концентрации для введения в композиции с итоговым содержанием модификатора от 0,01 до 0,07 м.ч. и от 0,1 до 0,4 м.ч. В случае с композициями, модифицированными порошкообразными добавками, использовались премиксы, приготовленные с помощью планетарной шаровой мельницы. Наименьшая концентрация модификатора в композициях, премикс для которых готовился в ПШМ, составляла 0,1 м.ч. Эмпирически был подобран оптимальный технологический режим смешения премиксов, позволяющий достичь наиболее равномерное распределение модификатора, согласно которому смешивание проводилось при скорости вращения 650 об/мин в течение 3 минут, с интервалом реверса вращения 1,5 минуты. Подготовленный премикс добавлялся в ПВХ-композицию в количестве, обеспечивающем необходимую концентрацию модификатора в итоговом образце.

Таблица 4

Приготовление премиксов на ПШМ

Премикс			Оптимальный режим работы планетарной шаровой мельницы	
Модификатор	ПВХ, м.ч	Модификатор, м.ч.	Характеристика	Значение
Cloisite 10	100	1	Интервал реверса	1,5 мин
Cloisite 15			Время перемешивания	3 мин
Cloisite 30			Скорость вращения	650 об/мин

Обсуждение результатов экспериментальных исследований технологических и эксплуатационных свойств, модифицированных ПВХ-композиций

Установлены оптимальные концентрации для каждого из них, а также были рассмотрены возможные механизмы взаимодействия с ПВХ. Из экспериментальных данных, представленных в виде зависимостей на рис. 1, следует, что введение модификатора, относящегося к разряду органоглин, приводит к некоторому повышению прочности при растяжении, во всем диапазоне концентраций 0÷1 м.ч. Наибольший прирост этого показателя, составивший 25 %, был выявлен при введении 0,6 м.ч. добавки Cloisite 30В, являющейся природным монтмориллонитом, модифицированным четвертичной солью аммония и содержащей гидроксипропильные группы, наряду с негидрированными остатками таллового масла.

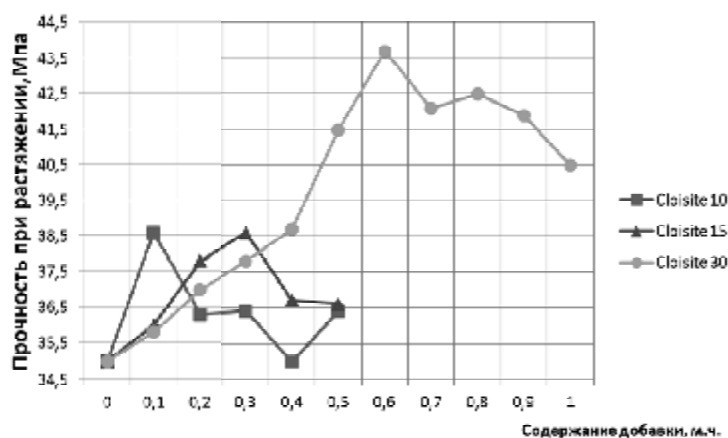


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении от содержания органоглин (иллюстрации авторов)

Получена зависимость ПТР от содержания органосиликатов в ПВХ-композиции, которая отражена на рис. 2. Видно, что модификация ПВХ-модификатором Cloisite 30В

ведет к увеличению ПТР во всем диапазоне исследуемых концентраций и достигает пика при содержании 0,9 м.ч. Cloisite 30B.

Модификаторы Cloisite 10A и 15A приводят к резкому падению показателя текучести уже при концентрациях 0,5 и 0,1 м.ч. соответственно.

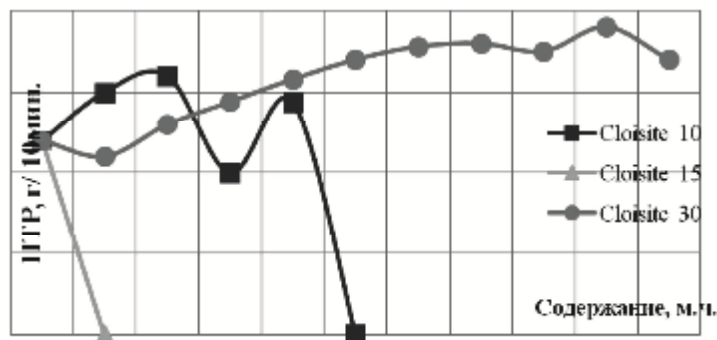
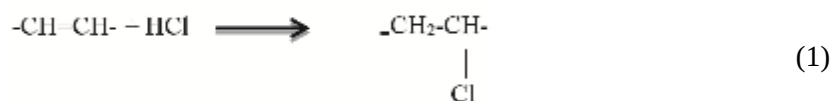


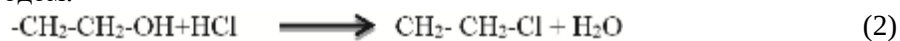
Рис. 2. Зависимость ПТР от содержания органоглин (иллюстрации авторов)

Аммониевые основания снижают термостабильность ПВХ, в случае модификации Cloisite 10A и 15A данный показатель снизился в 3 раза. Однако, термостабильность ПВХ-композиций, модифицированных Cloisite 30B, остается на одном уровне с исходным ПВХ. Можно предположить, что функциональные группы таллового масла, представляющего собой смесь ненасыщенных жирных кислот, могут вступать в химическое взаимодействие в матрице ПВХ.

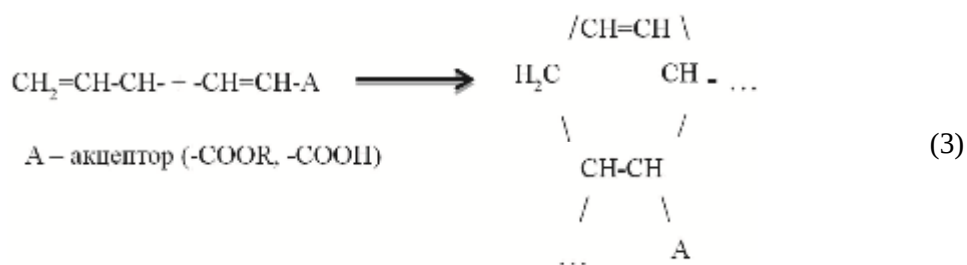
Одним из возможных механизмов реакции является взаимодействие остатков таллового масла с хлористым водородом, выделяющимся при термодеструкции ПВХ:



Помимо вышеописанной реакции, в системе ПВХ-органоглина возможно взаимодействие гидроксильной группы в гидроксиэтиловом радикале аммониевой соли с хлористым водородом:



Также возможно протекание реакции Дильса-Альдера:



Присутствие в Cloisite 30B негидрированных остатков таллового масла, представляющих собой смесь ненасыщенных жирных кислот, компенсирует снижение термостабильности ПВХ.

Заключение

В результате исследований удалось установить, что применение органоглины Cloisite 30B в качестве наноразмерной добавки концентрации 0,6 м.ч. в ПВХ-композициях прочность материала увеличивается на 23 %, текучесть расплавов возросла в полтора раза. Предложены возможные механизмы стабилизации и упрочнения, являющийся результатом химических превращений функциональных групп таллового масла в матрице ПВХ-композиции.

Список библиографических ссылок

1. Алдошин С. М., Бадамшина Э. Р., Каблов Е. Н. Полимерные наноккомпозиты – новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками: сб. трудов Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech-08» / Москва. 2008. Т. 1. С. 385–386.
2. Franchini E., Jocelyne G., François G. J. Sepiolite-based epoxy nanocomposites: Relation between processing, rheology, and morphology // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V. 329. № 1. P. 38–47.
3. Полимерный наноккомпозит и способ его получения : пат. 2414492. Рос. Федерация : заявл. 07.10.2008 ; опубл. 20.03.2011. 9 с.
4. Способ получения эксфлорированного наноккомпозита : пат. 2443728. Рос. Федерация : заявл. 24.05.2010 ; опубл. 27.02.2012. 16 с.
5. Третьяков А. О. Полимерные наноккомпозиты – материалы XXI века // *Оборудование и инструмент*. 2003. № 2. 18 с.
6. Пул Ч., Оуэне Ф. Нанотехнологии. М. : Техносфера, 2004. 128 с.
7. Henini M. Quantum dot nanostructures. M. : *Materials Today*, 2002. P. 140–142.
8. Finnigan B., Martin D., Halley P., Truss R., Campbell K. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates *Polymer*. 2004. P. 2249–2260.
9. Cui L., Hunter D. L., Yoon P. J., Paul D. R. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 2: Morphology and properties of nanocomposites / *Polymer*. 2008. V. 49. № 17. P. 3762–3769.
10. Powell C. E., Beall G. W. Physical properties of polymer-clay nanocomposites // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2006. V. 10. № 2. P. 73–80.
11. Ramazani A., Tavakolzadeh F. In-situ preparation and characterization of polyethylene/clay nanocomposites // *European polymer congress*. 2007. № 16. P. 139–148.
12. Raddy M. M., Rahul K., Gupta S. Structure-property relationship of melt intercalated maleated polyethylene nanocomposites // *Rheology and Materials Processing*. 2007. № 9. P. 68–76.
13. Микитаев А. К., Каладжян А. А., Леднев О. Б., Микитаев М. А., Давыдов Э. М. Наноккомпозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью // *Пластические массы*. 2005. № 4. С. 26–31.
14. Абдрахманова Л. А., Чутаев Б. Р., Хозин В. Г., Низамов Р. К. Модификация поливинилхлоридных материалов углеродными нанотрубками : мат. 2 Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение». Тамбов, 2017. 15-17 ноября. С. 184–186.
15. Polyolefin nanocomposites : patent 5910523 of the US : application number. 8/980738 ; decl. 12.01.1997 ; publ. 06.08.1999. 39 p.
16. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // *Materials Science and Engineering*. 2000. V. 28. № 1-2. P. 1–63.
17. Герасин В. А., Зубова Т. А., Бахов Ф. Н., Баранников А. А., Мерекалова Н. Д., Королев Ю. М., Антипов Е. М. Структура наноккомпозитов полимер- Na^+ монтмориллонит, полученных смешением в расплаве // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2. № 1-2. С. 90–105.
18. Гроссман Р. Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. СПб. : *Rossiyskiye nanotekhnologii*, 2009. 608 с.
19. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид. СПб. : Профессия. 2007. 728 с.

Chutaev Bulat Rustemovich

post-graduate student

E-mail: ch-001@mail.ru**Nizamov Rashit Kurbangalievich**

doctor of technical sciences, professor

E-mail: Nizamov@kgasu.ru**Abdrakhmanova Lyaylya Abdullova**

doctor of technical sciences, professor

E-mail: laa@kgasu.ru**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Modification of PVC with organosilicates**Abstract**

Problem statement. The purpose of the study is to identify the effective organosilicates of various chemical nature on the technological and operational properties of polyvinyl chloride compositions. The specificity of PVC, which is characterized by high melt viscosity and low thermal stability, considers difficulties of combining it with organosilicates, therefore, the choice of the most effective of them is one of crucial tasks.

Results. The effectiveness of the use of PVC-composites of the main industrial manufactured organic silicates Cloisite with the use of quaternary ammonium salts with different length and nature of alkyl chains and other functional groups is considered. It was determined that when using Cloisite 30B organoclay as a nanoscale additive, at a concentration of 0,6 phr. in PVC compositions, an increase in the strength of PVC-compositions by 23 %, a melt flow index by 1,5 times, is observed.

Conclusions. It is shown that natural montmorillonite modified by quaternary ammonium salt Cloisite 30B, along with non-hydrogenated tall oil residues, has the greatest effect on the complex of positive effect on the properties of PVC. Possible mechanisms of stabilization and hardening are proposed, which is the result of chemical transformations of functional groups of tall oil in the PVC-composition matrix.

Keywords: polyvinyl chloride, organosilicate, polymer nanocomposite.

References

1. Aldoshin S. M., Badamshina E. R., Kablov E. N. Polymeric nanocomposites is the new generation of polymer materials with increased operating parameters : dig. of art. International Forum on Nanotechnologies «Rusnanotech 2008». vol. 1. P. 385–386.
2. Franchini E., Jocelyne G., François G. J. Sepiolite-based epoxy nanocomposites: Relation between processing, rheology, and morphology // Journal of Colloid and Interface Science. 2009. V. 329. № 1. P. 38–47.
3. Polymer nanocomposite and method of its production : Patent 2414492. Russian Federation. decl. 07.10.2008 ; publ. 20.03.2011. 9 p.
4. A method of producing a nanocomposite exfoliating: Patent 2443728. Russian Federation. decl. 24.05.2010 ; publ. 27.02.2012. 16 p.
5. Tretyakov A. O. Polymer nanocomposites – materials of the XXI century // Oborudovaniye i instrument. 2003. № 2. 18 p.
6. Poole H., Owen F. Nanotechnology. M. : Technosphaera, 2004. 128 p.
7. Henini M. Quantum dot nanostructures. M. : Materials Today, 2002. P. 140–142.
8. Finnigan B., Martin D., Halley P., Truss R., Campbell K. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates Polymer. 2004. P. 2249–2260.

9. Cui L., Hunter D. L., Yoon P. J., Paul D. R. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance. Part 2: Morphology and properties of nanocomposites / Polymer. 2008. V. 49. № 17. P. 3762–3769.
10. Powell C. E., Beall G. W. Physical properties of polymer-clay nanocomposites // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2006. V. 10. № 2. P. 73–80.
11. Ramazani A., Tavakolzadeh F. In-situ preparation and characterization of polyethylene/clay nanocomposites // European polymer congress. 2007. № 16. P. 139–148.
12. Raddy M. M., Rahul K., Gupta S. Structure-property relationship of melt intercalated maleated polyethylene nanocomposites // Rheology and Materials Processing. 2007. № 9. P. 68–76.
13. Mikitaev A. K., Kalaydzhyan A. A., Lednev O. B., Mikitaev M. A., Davydov E. M. Nanocomposite polymer materials based on organoclay with increased fire resistance // Plasticheskiye massy. 2005. № 4. P. 26–31.
14. Abdrahmanova L. A., Chutaev B. R., Khozin V. G., Nizamov R. K. Modification of PVC based materials with carbon nanotubes : Materials of the 2nd International scientific conference «Graphene and related structures: synthesis, processing and use», 2017. P. 184–186.
15. Polyolefin nanocomposites : patent 5910523 of the US : application number. 8/980738 ; decl. 12.01.1997 ; publ. 06.08.1999. 39 p.
16. Alexandre, M. Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // Materials Science and Engineering. 2000. V. 28. № 1-2. P. 1–63.
17. Gerasin V. A., Zubova T. A., Bakhov F. N., Barannikov A. A., Merekalova N. D., Korolev Yu. M., Antipov E. M. The structure of polymer nanocomposites Na⁺ montmorillonite obtained by mixing in a melt // Rossiyskiye nanotekhnologii. 2007. Vol. 2. № 1-2. P. 90–105.
18. Grossman R. F. Guide to the development of compositions based on PVC. SPb. : Российские нанотехнологии, 2009. 608 p.
19. Wilkie C., Summers J., Daniels C. Polyvinylchloride. SPb. : Professiya. 2007. 728 p.