

УДК 541.(14+64):546.7

ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И МОНТМОРИЛЛОНИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2019 г. Е. М. Харьковская*, Д. И. Менделеев^а, В. А. Герасин^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

* e-mail: kharkova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

После доработки 12.03.2019 г.

Принята к публикации 26.03.2019 г.

При взаимодействии слоистых алюмосиликатов Na⁺-монтмориллонита и Cloisite 25A с солями переходных металлов синтезированы монтмориллониты, содержащие ионы Ni²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺. Органомодифицированный Cloisite 25A насыщается ионами тяжелых металлов Ni, Co, Fe с сохранением органического модификатора. Методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии исследованы состав и структура металло-модифицированных алюмосиликатов. В зависимости от природы металла и используемого силиката получены монтмориллониты различной степени интеркаляции. Показано, что металло-модифицированные алюмосиликаты в составе композитов на основе полиэтилена низкой плотности существенно увеличивают скорость фотоокисления полиэтиленовой матрицы. ИК-спектральные исследования исходных и облученных пленок свидетельствуют о том, что фотоокисление полиэтилена протекает с образованием разнообразных кислородосодержащих и ненасыщенных групп. На основании рассчитанных карбонильных и винильных индексов продемонстрирована зависимость эффективности активирования окисления при УФ-облучении от природы металла, которая увеличивается в ряду Na < Co < Ni < Cu < Mn < Fe. Введение железосодержащего наполнителя снижает время фотоокисления полиэтиленовой матрицы в 5–7 раз. Облучение пленок полиэтилена, содержащих Fe- и Mn-монтмориллонит в течение 250 ч приводит к полной потере физико-механических свойств и деструкции полимера. Установлено, что активность металло-модифицированных солями переходных металлов Cloisite 25A в сенсбилизации фотохимических процессов выше, чем наполнителей, полученных модификацией на основе Na⁺-монтмориллонита, при этом разрушения образцов не происходит.

DOI: 10.1134/S2308113919040065

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области фотохимических превращений полиолефинов связаны с проблемами УФ-светостабилизации и УФ-светостарения полимерных материалов. Основными продуктами фотоокисления полиолефинов молекулярным кислородом, как известно, являются карбонильные, карбоксильные, гидроксильные и непредельные соединения, что позволяет использовать этот метод для прививки различных полимеров, повышая адгезию к клеям, красителям, металлам и т.д. [1, 2].

Все возрастающее значение приобретает защита окружающей среды от отходов упаковочных материалов и пленок сельскохозяйственного назначения, состоящих в основном из полиолефинов, а именно из полиэтилена различных марок.

Несмотря на то что чистые полиолефины не должны поглощать излучение с длиной волны выше 150 нм (они практически прозрачны в УФ-диапазоне), в природных условиях материалы на основе полиэтилена испытывают фотопревращения, обусловленные тем, что промышленно выпускаемые полимеры содержат различные добавки: пластификаторы, красители и следы катализаторов-инициаторов, в частности катализаторов циглеровского типа. Макромолекулы полиолефинов также содержат карбоксильные и гидропероксидные группы, образовавшиеся в процессе переработки. Сенсбилизированные ими фотохимические реакции вызывают очень медленное окисление и деструкцию макромолекул полиэтилена под действием солнечного света (УФ-излучения) и других природных факторов, что облегчает их дальнейшее разложение под дей-

ствием биологических агентов в естественных условиях [3, 4].

Известно, что активную фотокаталитическую роль инициаторов процесса окислительной деструкции полимерной матрицы играют специально вводимые добавки оксидов и комплексных соединений металлов переменной валентности с неорганическими и органическими лигандами. В качестве активаторов оксо-разложения композиционных материалов были использованы соли марганца и кобальта, карбоксилаты металлов цинка и циркония, а также их смеси, нанесенные на инертные носители [5]; ацетилацетонаты кобальта, железа, марганца, ванадия и другие [6, 7], стеараты металлов [8]. Введение олигомерных компатибилизаторов в полиэтилен также ускоряет процесс УФ-окисления и деструкции, что приводит к значительному уменьшению молекулярной массы [9]. Однако не существует однозначной корреляции между природой металлокомплексобразователя и фотокаталитической способностью, которая зависит во многом от природы органического лиганда и от концентрационных параметров [1] и может варьироваться от стабилизирующей до сенсibiliзирующей.

В последнее время в качестве наполнителей и нанонаполнителей композиционных полимерных материалов широкое распространение получили слоистые алюмосиликаты, в частности монтмориллониты (ММТ). Одним из способов создания нанокompозитов является метод полимеризационного наполнения или полимеризация *in situ* этилена и пропилена [10–13]. Внедрение (интеркаляция) каталитически активных частиц: катализаторов Циглера–Натта, солей и металлоценовых производных переходных металлов [10–15] в межслоевое пространство ММТ или органомодифицированных ММТ и последующая полимеризация *in situ* олефина вызывает раздвижение слоев глины вплоть до эксфолиации и образования нанокompозитов.

Слоистые алюмосиликаты помимо улучшения комплекса физико-механических, термических, барьерных и других свойств полимера, способствуют сенсibiliзации УФ-окисления. В работах [16–18] показано, что фотоокислительную деструкцию молекулярных цепей полиэтилена активируют ММТ, модифицированные четвертичными аммонийными солями. Скорость и глубина разложения полиэтиленовой матрицы полученных нанокompозитов выше, чем чистого полиэтилена, и увеличивается пропорционально содержанию алюмосиликата. Ионы металлов Cu, Ni или Fe, введенные в ММТ, также ускоряют процесс УФ-окисления полимера.

Однако работы по созданию материалов с новыми заданными свойствами, в частности композитов и нанокompозитов на основе полиэтилена,

способных после их использования к деградации под действием физических и биологических факторов окружающей среды, продолжают оставаться актуальными.

Цель настоящей работы – синтез и исследование алюмосиликатных добавок, содержащих ионы переходных металлов, и использование их в качестве инициаторов оксо-разложения (УФ-окисления) полиэтилена. Получение металломоодифицированных ММТ при взаимодействии солей переходных металлов со слоистыми алюмосиликатами Na⁺-Cloisite или органомодифицированным Cloisite 25A в полярных и углеводородных средах; изучение их сенсibiliзирующей способности к фотоокислительной деструкции полиэтиленовой матрицы гибридных органо-неорганических нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности и металломоодифицированного ММТ; исследование структуры и свойств веществ методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии, ТГА и другими.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали слоистые алюмосиликаты производства “Southern Clay Products” (США). Натриевый монтмориллонит торговой марки Na⁺Cloisite – емкость катионного обмена 95–125 мэкв/100 г глины. В естественном (воздушно-сухом) состоянии 93–96 мас. % образца составляет натриевый монтмориллонит формулы (Na_{0,42}Ca_{0,03})(Al_{1,61}Fe_{0,17}Mg_{0,23})(Si_{3,97}Al_{0,03}O₁₀)(OH)₂ и 4–7 мас. % адсорбированная вода (в зависимости от влажности). Также применяли органомодифицированный монтмориллонит Cloisite 25A с содержанием модификатора 30–34 мас.%, формулы [(CH₃)₂(C₁₆H₃₃)(C₈H₁₇)]N⁺. Растворители – толуол, этиловый спирт фирмы “Aldrich Chemical Co” и дистиллированную воду использовали в работе без дополнительной перегонки.

Для проведения катионного обмена выбрали соли переходных металлов квалификации х.ч. производства “Aldrich Co”: NiCl₂ · 6H₂O, CoCl₂, FeCl₂ · 6H₂O, MnCl₂, CuSO₄.

Взаимодействие компонентов проводили в реакторе с магнитной мешалкой при интенсивном перемешивании при 20°C. Общий объем реакционной смеси составил 150 мл. Определенное количество алюмосиликата (2 г) суспендировали в соответствующих растворителях: Na-ММТ в смеси воды и этилового спирта (объемное соотношение 1 : 1); органомодифицированный монтмориллонит Cloisite 25A (С-25) в толуоле. Время набухания 4–6 ч. При интенсивном перемешивании приливали раствор (5–10 мл) рассчитанного количества соли металла: 150 мэкв/100 г в суспензию Na-ММТ и 100 мэкв/100 г в С-25 (табл. 1).

В процессе модификации ММТ происходило изменение цвета реакционной смеси (глинистого минерала) от белого до светло-желтого, коричневого или зеленого (в зависимости от природы металла) и выпадение осадка в течение 3 ч. Частицы С-25, диспергированные в толуоле, при взаимодействии с хлоридами металлов образуют гель, который в ходе реакции в течение 5–6 ч расслаивается, и образуется осадок. После отстаивания реакционной смеси в течение 24 ч, сливали маточный раствор, осадки многократно промывали дистиллированной водой, затем растворителем (этиловый спирт : вода) либо толуолом. Фильтровали через бумажный фильтр и сушили до постоянной массы под вакуумом.

Для получения композитов в качестве базового выбран ПЭНП марки 15803–020 (Открытое акционерное общество “Казаньоргсинтез”), полиэтилен ПЭ-158 плотностью 0.919 ± 0.002 г/см³, показатель текучести расплава $2 \pm 25\%$ г/10 мин.

Приготовление композиционных материалов на основе полиэтилена и модифицированного монтмориллонита проводили методом одностадийного смешения в расплаве. В лабораторный двухшнековый микроэкструдер “НААКЕ MiniLab Rheomex СТW-5” загружали ПЭ в количестве 5 г, компатибилизатор (5 мас. %), ММТ (5 мас. %) согласно рассчитанным значениям концентрации и массовым долям. Смешение проводили при температуре 150°C и постоянной скорости вращения шнеков 100 об/мин.

В качестве компатибилизаторов использовали технологические добавки “Метален F-1018” (ПЭМА) – этилен-октеновый сополимер с привитым малеиновым ангидридом (степень прививки 1.1 мас. %) Акционерного общества “Метаклэй” либо четвертичную аммонийную соль “Arquad НТВ-75” производства “AkzoNobel” (Arq) – хлорид монозамещенного бензилдиметиламмония $[(\text{CH}_3)_2\text{HT-N-CH}_2\text{Ph}]^+\text{Cl}^-$, в котором заместитель – насыщенная алкильная группа с длиной цепи от C₁₄ до C₁₈.

Из полученных композитов готовили пленки: измельчали навеску 0.2 г и прессовали в ограниченном алюминиевом кольце между листами полиамида при температуре 140°C и давлении 4 МПа в течение 5 мин. Размер пленок: толщина 100–130 мкм, диаметр 60–70 мм.

Элементный состав модифицированного наполнителя определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА), который проводили на спектрометре последовательного РСФА “ARL PERFORM X” компании “Thermo Fischer Scientific”, с использованием родиевой трубки. Программа UniQuant обеспечивала анализ до 79 элементов и расчет процентного состава пробы. Подготовку образцов для РСФА осуществляли следующим образом: порошок

Таблица 1. Синтез металломоодифицированных добавок на основе слоистых алюмосиликатов и солей переходных металлов ($T = 20^\circ\text{C}$, масса ММТ 2 г, объем растворителя 150 мл)

Условное обозначение	Соль металла	$M \times 10^{-3}$	Масса, г
Na-MMT (растворитель вода : этанол = 1 : 1)			
Ni-MMT	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	238.0	0.71
Co-MMT	CoCl_2	129.8	0.39
Mn-MMT	MnCl_2	125.8	0.38
Fe-MMT	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	265.5	0.79
Cu-MMT	CuSO_4	159.6	0.48
Cloisite 25A (растворитель толуол)			
Co-C-25	CoCl_2	129.8	0.26
Fe-C-25	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	265.5	0.53
Ni-C-25	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	238.0	0.48

борной кислоты 1.5 г помещали в специальную ячейку пресс-формы и при давлении $P = 2$ атм прессовали таблетку диаметром 22 мм, затем в центр таблетки насыпали мелкодисперсный порошок исследуемого образца 0.2 г, снова прессовали. Таблетку опускали в кювету прибора для съемки.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на автоматическом дифрактометре “ДРОН-2” с модифицированной коллимацией; использовали CuK_α -излучение, Ni-фильтр; съемку вели в режиме “на отражение”, в том числе в относительно малых углах дифракции. Образцы модифицированных алюмосиликатов готовили в виде ориентированных агрегатов, которые получали нанесением дозаторами из водно-спиртовой или толуольной суспензии исходной или модифицированной глины на покровное стекло с последующим высушиванием на воздухе при комнатной температуре. Образцы композитов снимали в виде пленок. Точность определения степени кристалличности составляла $\pm 5\%$.

Образцы – прессованные пленки полимеров и композитов до и после облучения – исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрометре “Nicolet iS10” в режиме пропускания в области 400–4000 см⁻¹.

Для определения содержания окисленных групп в полимере использовали так называемый карбонильный индекс – интегральную интенсивность полос в диапазоне 1660–1850 см⁻¹, нормированную на интегральную интенсивность полосы 2020 см⁻¹. Винильный индекс, характеризующий содержание ненасыщенных групп, рассчитывали аналогично по интегральной интенсивности полос в диапазоне 890–910 см⁻¹.

Совмещенный термический анализ проводили на приборе “NETZSCH Regulus STA 2500” в токе азота ($70 \text{ см}^3/\text{мин}$) с предварительным вакуумированием; масса образца (прессованный порошок) 20–25 мг, скорость нагревания $10 \text{ град}/\text{мин}$, температурный диапазон 45–980°C. Точность измерения температуры составила $\pm 1^\circ\text{C}$.

Механические испытания осуществляли на разрывной машине “Instron 1121” (Англия), скорость $5 \text{ мм}/\text{мин}$, геометрия рабочей части образцов $10 \times 3 \times 0.2 \text{ мм}$. Пленки готовили прессованием композитов при температуре 140°C .

УФ-облучение образцов проводили с использованием лампы “Vilber Lourmat VL-208.BL” мощностью 16 Вт, длиной волны излучения 365 нм. Образцы пленок толщиной 100–130 мкм для предотвращения деформации в процессе облучения индивидуально фиксировали в картонных рамках с окном $36 \times 24 \text{ мм}$ и помещали под лампой в горизонтальном положении на расстоянии 10 см (плотность потока излучения $3.1 \text{ мВт}/\text{см}^2$), время облучения 250 ч или до механического распада пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что монтмориллониты за счет своего строения при катионном обмене могут адсорбировать значительное количество (до 20–30 мг/г) катионов переходных металлов из водных растворов. Кинетика и термодинамика этого процесса для Na-ММТ и природной формы бентонитов изучалась в процессе очистки воды от растворенных солей тяжелых металлов [19].

Способность обменных катионов слоистых алюмосиликатов Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} к замещению на ионы и наночастицы переходных металлов, таких как Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} и другие использовалась при создании каталитических систем для органического синтеза и синтеза полимеров [20–22].

Ионы, расположенные на боковой поверхности кристаллов так же, как и межслоевые, легко обмениваются на самые разнообразные неорганические и органические частицы. Предполагается, что до 80% обменных катионов находятся в межслоевом пространстве и до 20% – на боковых поверхностях [21, 23].

В процессе интеркаляции вещества в межслоевые пространства алюмосиликата существенную роль играет среда, в которой она осуществляется, и которая одновременно должна являться растворителем для интеркалируемого соединения: процесс протекает тем легче, чем больше слоистый алюмосиликат набухает в таком растворителе. Молекулы вещества, вызывающие набухание, внедряются в межслоевое пространство, где про-

исходит некоторое раздвижение силикатных пластин [21].

Для получения наполнителей – активаторов УФ-окисления ПЭ – использовали два вида алюмосиликатов: Na-ММТ, который при приготовлении композитов требует введения в полимерную матрицу совместителей (компатибилизаторов) и органомодифицированный С-25, применяемый без дополнительных добавок.

Модификация алюмосиликатов (инициаторов разложения) проводилась в растворителях, в которых слоистые алюмосиликаты способны к набуханию и диспергированию: Na-ММТ в воде и полярных средах, С-25 в органическом растворителе – толуоле. Наиболее полно реакция катионного обмена межслоевых катионов Na^+ и Ca^{2+} на катионы металлов переменной валентности в Na-ММТ проходит в водно-спиртовом (1 : 1) растворителе при pH 5.5–5.8.

Образцы полученных модифицированных ММТ были исследованы методами РСФА (табл. 2; рис. 1), ТГА (рис. 2), РФА (рис. 3, 4).

Из результатов метода РСФА модифицированного ММТ (табл. 2) следует, что соотношение элементов Si : Al : Mg в модифицированных слоистых алюмосиликатах и исходного Na-ММТ практически не отличается, что свидетельствует о неизменности состава алюмосиликатных слоев в данных условиях проведения процесса.

При модификации Na-ММТ катионы металлов переменной валентности по-разному (рис. 1) вытесняют и замещают обменные катионы натрия и кальция алюмосиликата: Ni^{2+} практически полностью замещает Na и на 70% катионы Ca; Co^{2+} вытесняет около 80% катионов Na и только 40% Ca; Mn^{2+} и Cu^{2+} замещают 75% катионов Na и только 20% Ca; Fe^{3+} вытесняет ~80% катионов Na и практически полностью Ca.

Данные анализа показывают некоторый избыток ионов железа по сравнению с емкостью катионного обмена алюмосиликата, в отличие от других металлов-модификаторов. Очевидно, что кроме катионнообменной реакции, происходит взаимодействие хлорида железа с реакционно-способными гидроксильными группами алюмосиликата и образование поверхностных оксихлоридов железа, что подтверждается наличием в Fe-ММТ до 0.2 мас. % Cl. Как показано в работе [24], заметная часть ионов металлов Me^{3+} при адсорбции из растворов хлоридов находится на поверхности монтмориллонита в виде комплексов $\text{Me}-\text{Cl}^+$. Количество ионов металлов (г-экв), содержащееся в металлодифицированных алюмосиликатах (рис. 1), составляет 125–130 мэкв/100 г, что превышает емкость катионного обмена (ЕКО).

Таблица 2. Элементный состав металломодифицированных алюмосиликатов, полученный методом РСФА

Образец	Содержание элемента (в пересчете на оксид), мас. %										
	Алюмосиликатный каркас				Катионы межслоевого пространства						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	NiO	Co ₃ O ₄	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO
Na-ММТ	65.79	23.02	2.50	3.78	3.60	0.44	—	—	—	—	—
Ni-ММТ	65.74	23.08	2.49	4.13	0.23	0.12	3.73	—	—	—	—
Co-ММТ	64.83	22.30	2.33	3.98	0.75	0.25	—	3.60	—	—	—
Mn-ММТ	64.79	22.69	2.50	4.11	0.81	0.32	—	—	3.56	—	—
Fe-ММТ	64.90	22.75	2.52	3.94	0.31	0.16	—	—	—	4.52	—
Cu-ММТ	64.36	22.56	2.54	3.99	0.88	0.34	—	—	—	—	3.84
C-25*	67.92	23.33	2.55	4.34	0.69	0.08	—	—	—	—	—
Ni-C-25*	68.07	23.86	2.53	4.35	0.07	0.05	0.71	—	—	—	—
Co-C-25*	68.30	23.48	2.51	4.35	0.07	0.02	—	0.56	—	—	—
Fe-C-25*	68.02	23.21	2.57	4.70	0.05	0.01	—	—	—	1.62	—
Погрешность	±0.24	±0.21	±0.08	±0.10	±0.04	±0.02	±0.09	±0.09	±0.09	±0.09	±0.09

*За исключением органической составляющей.

Известно, что часто используемые для получения нанокomпозитов модифицированные четвертичными аммонийными солями алюмосиликаты Cloisite 20A, 25A и другие содержат непрореагировавшие в ходе органоимодификации обменные катионы Na⁺ в количестве 0.5–0.8 мас. % и ~0.1 мас. % катионов Ca²⁺. В проведенных ис-

следованиях было показано, что в результате взаимодействия C-25 с хлоридами Co, Ni, Fe катионы Na⁺ и Ca²⁺ практически полностью замещаются катионами переходных металлов (табл. 2; рис. 1). При этом, по данным ТГА (рис. 2а) количество органоимодификатора остается в пределах исходного C-25 и составляет 30–34 мас. %.

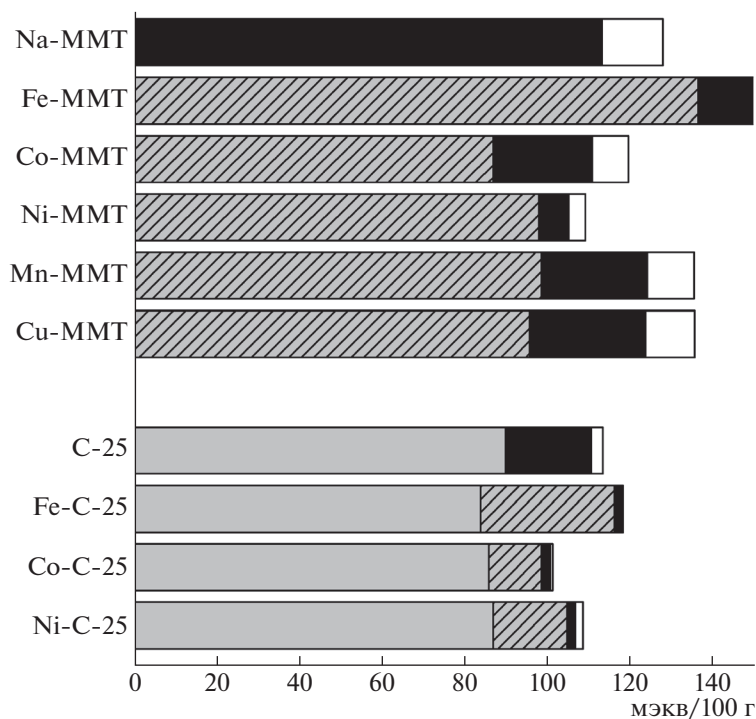


Рис. 1. Содержание катионов металлов и органической фазы в металломодифицированных Na-ММТ и C-25: Na – темный фон, Ca – белый, органический модификатор – серый, ионы переходных металлов – заштрихованный.

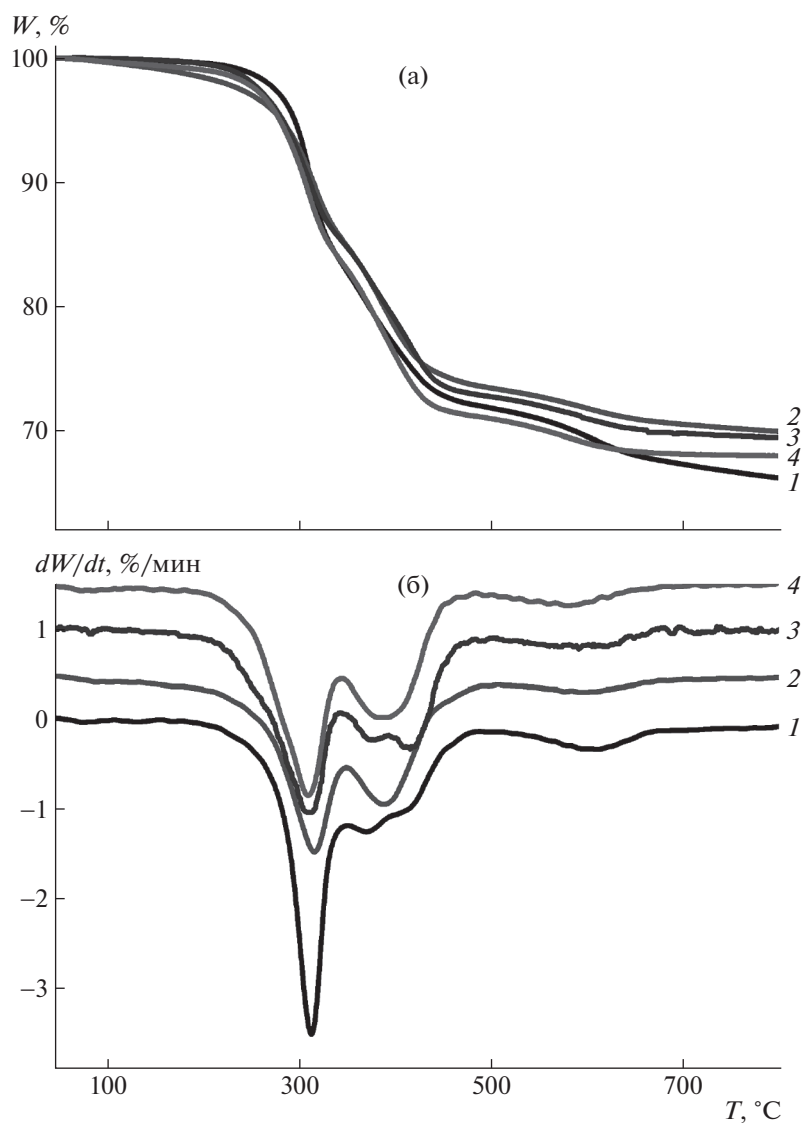


Рис. 2. Термограммы (а) и дериватограммы (б) металлomodифицированных С-25: 1 – исходный С-25, 2 – Fe-С-25, 3 – Co-С-25, 4 – Ni-С-25.

Для исследования и идентификации структур модифицированных алюмосиликатов и композитов использовали метод рентгеновской дифракции. Результаты представлены на рис. 3 и 4. Дифрактограмма рентгеновского рассеяния Na-ММТ отвечает рентгенографически чистой Na⁺-форме: присутствует четко выраженный базальный рефлекс при угле дифракции $2\theta = 6.5^\circ$, первый порядок d_{001} имеет значения 1.24 нм (рис. 3, кривая 1), в межпакетных полостях содержится только один слой H₂O (базальный рефлекс полностью обезвоженного Na-ММТ расположен при угле дифракции $2\theta = 9.2^\circ$, $d_{001} = 0.96$ нм). В воздушно-сухих модифицированных ММТ величина межплоскостных расстояний составляет от 1.24 до 1.54 нм в зависимости от типа и степени

гидратации обменных катионов. Степень гидратации возрастает при увеличении заряда иона и уменьшения его радиуса [20]. На дифрактограммах воздушно-сухих (относительная влажность воздуха ~60% при 20°C) модифицированных глин (рис. 3, кривые 2–5) рефлекс при 6.5° смещается в сторону малых углов, что свидетельствует об интеркалировании катионов-модификаторов в межслоевое пространство глины. При насыщении Na-ММТ ионами железа (табл. 2) появляется базальный рефлекс при $2\theta = 5.2^\circ$ отвечающий межслоевому расстоянию $d_{001} = 1.71$ нм (рис. 3, кривая б) с порядками $d_{002} = 0.86$ и $d_{003} = 0.57$ нм, что соответствует Fe³⁺ в межпакетных полостях минерала.

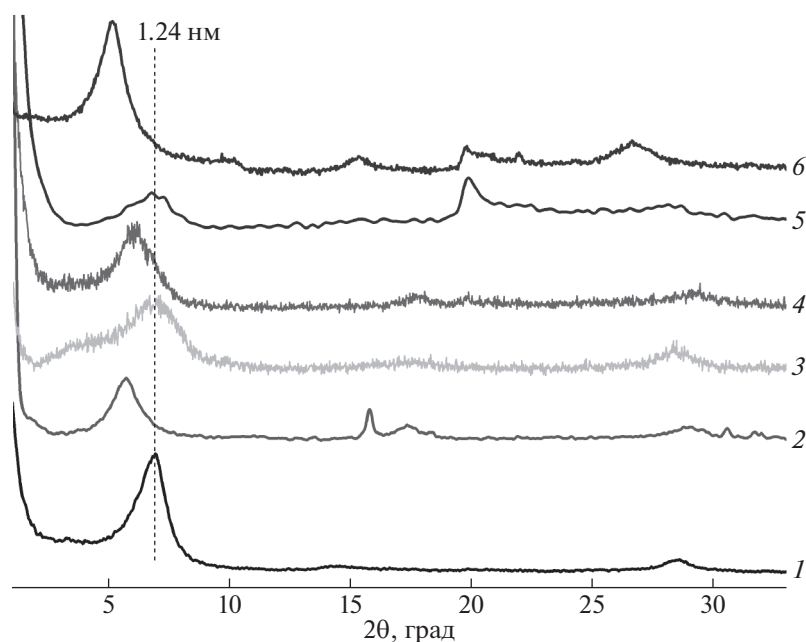


Рис. 3. Дифрактограммы рентгеновского рассеяния образцов Na-ММТ (1), Ni-ММТ (2), Co-ММТ (3), Mn-ММТ (4), Cu-ММТ (5) и Fe-ММТ (6).

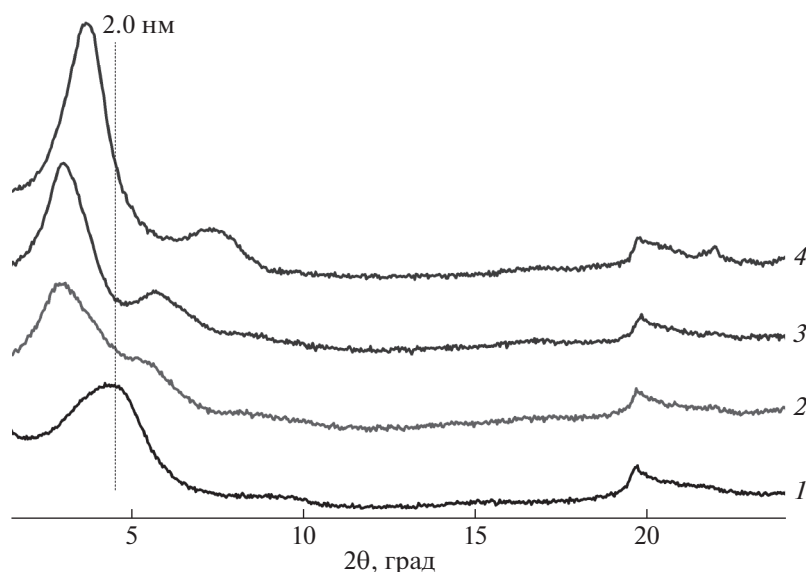


Рис. 4. Дифрактограммы рентгеновского рассеяния образцов C-25 (1), Ni-C-25 (2), Co-C-25 (3) и Fe-C-25 (4).

Методом РФА исследована также эволюция структурных превращений в результате модификации Cloisite 25A (рис. 4). В дифрактограмме C-25 в исходном состоянии (рис. 4, кривая 1) наблюдаются два нецелочисленных базальных рефлекса глинистого компонента (2.0 и 1.0 нм). После насыщения хлоридами металлов (табл. 2) фиксируется появление новых базальных рефлексов (рис. 4, кривые 2–4), с межплоскостными расстояниями: 2.86 и 1.60 нм (Ni-C-25); 2.90 и 1.54 нм (Co-C-25); 2.40 и 1.20 нм (Fe-C-25).

Такой эффект связан вероятно с тем, что более положительные катионы металлов при интеркаляции разрушают агломераты, образовавшиеся в результате слипания отдельных кристаллов слоистого силиката, тем самым обеспечивая проникновение в пространство между силикатными пластинами введенных ранее молекул органомодификатора и вызывают их равномерное перераспределение во всех межплоскостных промежутках глинистого минерала в виде моно- или бислоев парафинового типа [21, 22]. Изменение конформационного

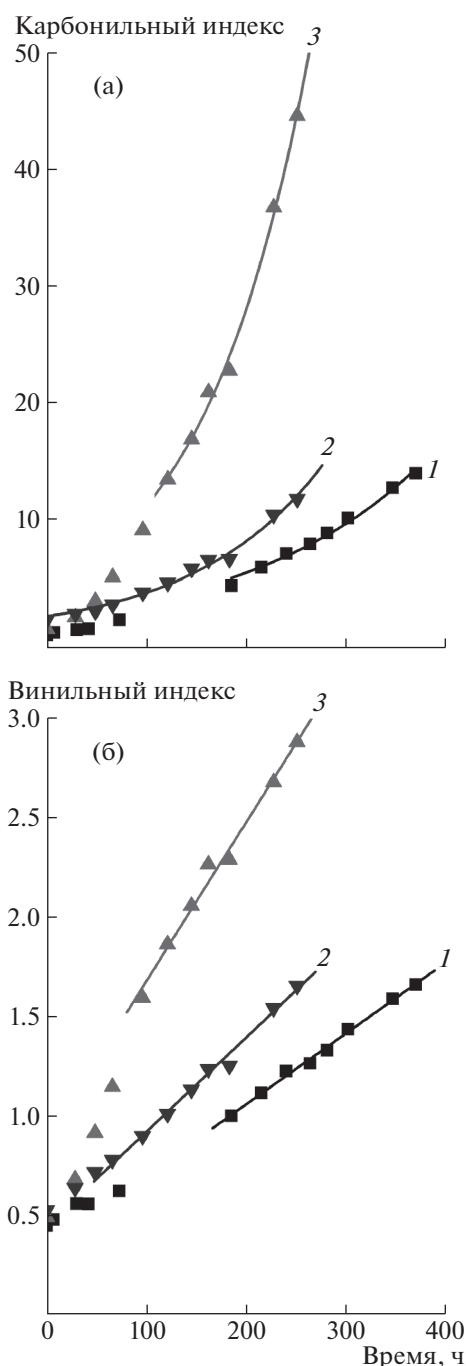


Рис. 5. Влияние добавок ПЭМА и Agq на скорость фотоокисления ПЭ (1), ПЭК (2), ПЭ + Agq (3): а – карбонильный индекс, б – винильный индекс.

набора алифатических цепочек органомодификатора отражается на характере его термического разложения. На дериватограммах (рис. 2б) С-25 и металломоодифицированных С-25 в диапазоне 250–500°C наблюдаются основной пик при 313°C и сложная картина с перекрывающимися максимумами при 340–480°C, соответствующими разложению органомодификатора, различной структуры и степени интеркалирования в межслоевых галереях

алюмосиликата. Все дериватограммы имеют 3–4 пика; их разделение, однозначное отнесение и сопоставление со структурой модификатора не проводилось. В работе [25] показано, что при термическом разложении С-25 образуются смеси углеводородов, состоящие из алканов, алкенов, карбониллов и аминов. Пик при 670°C соответствует разложению структурных гидроксидов алюмосиликатного каркаса ММТ.

Таким образом, взаимодействие слоистых алюмосиликатов с неорганическими катионами может проходить очень специфично [21]. Наблюдается адсорбция двух типов: первая – вследствие ионообменного механизма, вторая (сверх ЕКО) – благодаря ван-дер-ваальсовому притяжению между активной поверхностью глинистого минерала и солями переходных металлов. Катионообменная реакция и внедрение ионов металлов в межслоевое пространство алюмосиликатов в зависимости от природы металла и используемого силиката приводит к получению монтмориллонитов различной степени интеркаляции.

В работах [16–18] показано, что введение в полиэтиленовую матрицу слоистых алюмосиликатов, содержащих соли переходных металлов, способствует сенсбилизации фотохимических реакций, протекающих под действием солнечного света или УФ-облучения в присутствии кислорода. Фотоокисление макромолекул полиолефиновой цепи протекает по механизмам, включающим параллельно-последовательные реакции: окисление с образованием сложной смеси кислородсодержащих групп и соединений и деструкцию (разрыв) основной цепи ПЭ, сопровождающуюся, согласно механизму Нориша II, возникновением винильных и винилиденных групп [2].

На основе ПЭМП, металломоодифицированных алюмосиликатов и компатибилизаторов, которые применяются для придания наполнителю термодинамической совместимости с ПЭ, получены композиты, образцы которых были подвергнуты УФ-облучению. Продукты окисления были исследованы методами РФА и ИК-спектроскопии. Для оценки степени окисления использовались карбонильный и винильный индексы.

Некоторые добавки-совместители, в частности четвертичные аммонийные соли, содержащиеся в композитах, играют роль не только компатибилизаторов, но и сенсбилизаторов окислительного разложения полимеров [16, 17]. Было изучено влияние на процесс УФ-окисления ПЭ компатибилизаторов различной природы: ПЭМА с гидрофильными функциональными группами и Agq – четвертичная аммониевая соль, содержащая бензильный радикал. На основании расчета карбонильных и винильных индексов (рис. 5) облученных образцов смесей показано, что при данных значениях концентрации эффективность Agq

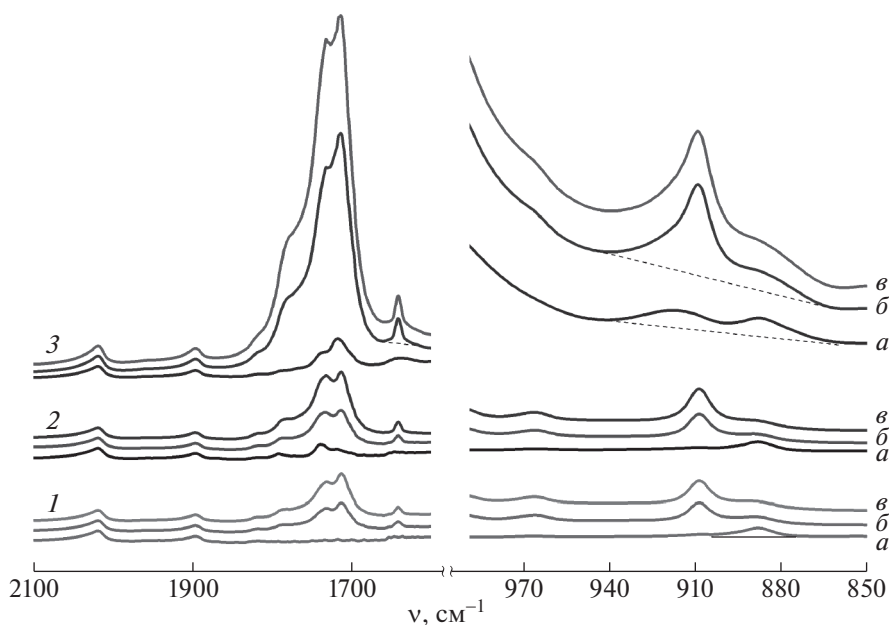


Рис. 6. ИК-спектры образцов ПЭ (1), ПЭК (2), ПЭК + Na-ММТ (3): а – необлученные; б, в – УФ-облученные 180 и 250 ч соответственно.

выше, чем ПЭМА, причем при использовании Agq (рис. 5а, кривая 3) окисление после 100 ч облучения протекает с автоускорением. Наибольшие значения винильного индекса наблюдаются также в присутствии Agq.

Введение Agq непосредственно в процессе смешения существенно снижает окислительную стойкость ПЭ и может привести к определенным трудностям в дальнейших исследованиях и проблемам в процессах его переработки, поэтому в качестве компатибилизатора был использован ПЭМА; полученные смеси обозначены ПЭК.

На рис. 6 представлены ИК-спектры ПЭ, ПЭК и композитов на основе Na-ММТ в диапазонах 1600–2100 и 860–990 см^{-1} до УФ-облучения и облученных в течение 180 и 250 ч соответственно. ИК-спектры необлученных образцов содержат стандартные для полиэтилена полосы. В спектрах облученных пленок появляется ряд полос, указывающих на образование кислородсодержащих групп в полимерной цепи: карбонильных 1715–1720 см^{-1} , карбоксильных 1740 см^{-1} и других. Можно видеть также полосы 1645, 910 и 890 см^{-1} , свидетельствующие об образовании винильных и винилиденовых двойных связей, интенсивность которых возрастает в ходе реакции. Из приведенных результатов (рис. 6, кривые 3) следует, что присутствие Na-ММТ в композите sensibilizes фотохимические превращения ПЭ, ускоряя как окисление, так и разрыв цепи.

В применении для расчета винильного индекса интенсивностей полос 890, 910 и 965 см^{-1} в ли-

тературе практически не встречается разночтений. Однако их использование для наполненных алюмосиликатами образцов ПЭ осложнено наличием у ММТ в диапазоне 850–1200 см^{-1} сильных полос поглощения алюмосиликатного каркаса: 860, 920, 1028, 1056, 1120 см^{-1} . Используемые при расчетах винильного индекса окисленных ПЭ, содержащих металломодифицированные ММТ и С-25, полосы 890 и 910 см^{-1} скорректированы на поглощение алюмосиликатного каркаса в диапазоне 860–943 см^{-1} (рис. 6, кривые 3). Полоса 965 см^{-1} (*транс*-винильные группы) перекрыта сильной полосой поглощения алюмосиликата и в расчетах не учитывается. Исходное значение винильного индекса соответствует содержанию ненасыщенных групп в исходном ПЭНП 0.2–0.4 на 1000 атомов С.

Композиты и нанокompозиты на основе ПЭ и ММТ обладают улучшенными физико-механическими свойствами при содержании глины до 10–12 мас. % [10]. В полученных композитах металломодифицированные ММТ составляют 5 мас. %, что лимитировано концентрацией ионов металлов в алюмосиликате. Как известно [1], фотосенсибилизирующая активность соединений переходных металлов проявляется в определенном диапазоне концентрации, а именно 10⁻²–10⁻⁴ моль/кг ПЭ. При увеличении концентрации может наблюдаться стабилизация полимера в результате сильного экранирования излучения продуктами распада. Используемые в настоящей работе в исследованиях значения концен-

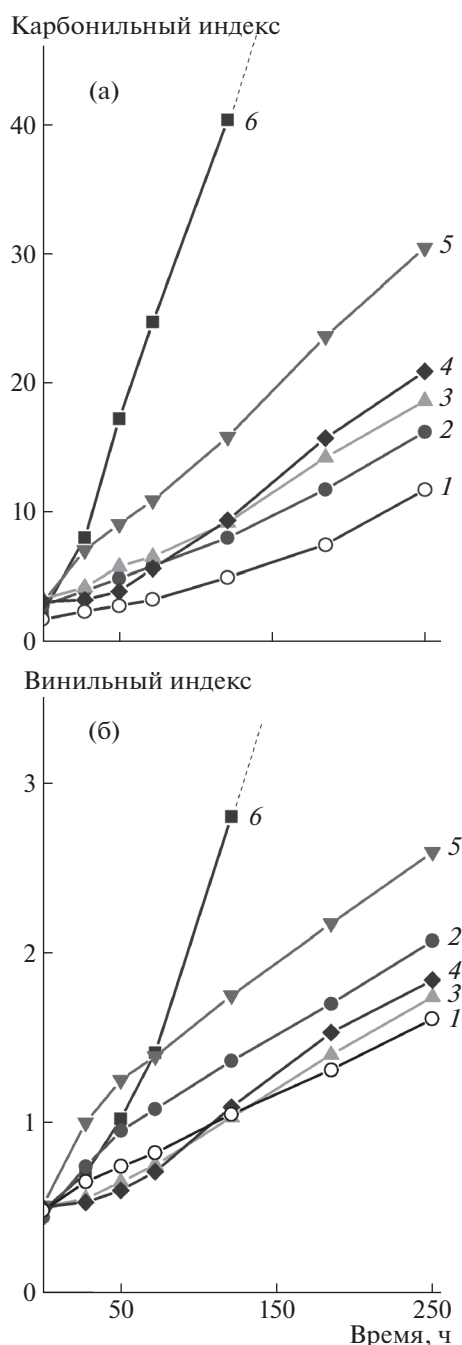


Рис. 7. Зависимость скорости образования карбонильных (а) и винильных (б) групп при УФ-окислении композитов ПЭ от природы металла-модификатора: 1 – ПЭК, 2 – ПЭК+Со-ММТ, 3 – ПЭК + Ni-ММТ, 4 – ПЭК + Cu-ММТ, 5 – ПЭК+Mn-ММТ, 6 – ПЭК + Fe-ММТ. Концентрация металла $[M] = 2.7 \times 10^{-2}$ моль/кг ПЭ.

трации металлов в образцах композитов: металло-модифицированный ММТ – 2.7×10^{-2} моль/кг ПЭ, металло-модифицированный С-25 – 0.9×10^{-2} моль/кг ПЭ.

Композиты, содержащие ПЭНП, металло-модифицированные алюмосиликаты (ММТ) и ПЭМА

в качестве компатибилизатора обозначены, как ПЭК + металло-модифицированный ММТ.

Рассчитанные на основании ИК-спектральных исследований карбонильные и винильные индексы УФ-облученных образцов композитов приведены на рис. 7.

Из представленных результатов следует, что активаторы, присутствующие в полимере, сенсбилизируют (катализируют) фотохимические процессы окисления–деструкции, существенно увеличивая скорость образования как карбонильных, так и винильных групп. Скорость окисления полимера возрастает в зависимости от природы металла в ряду $Co < Ni < Cu < Mn < Fe$. Окисление ПЭ-матрицы композита, содержащего Fe-ММТ протекает на порядок быстрее по сравнению с исходным ПЭ (рис. 7а); при этом образец начинает терять механические свойства уже после 150 ч облучения.

Значительное возрастание скорости образования винилиденных и виниленовых групп, сопутствующее деструкции полимерной цепи наблюдается у образцов, содержащих Fe-ММТ и Mn-ММТ по сравнению с Cu-ММТ, Ni-ММТ, Co-ММТ (рис. 7б).

Согласно работе [26], концентрация карбонильных групп, по достижении которой ПЭ теряет механические свойства и становится биоразлагаемым соответствует карбонильному индексу ~ 40 в используемой в данной работе методике расчета.

Как показали исследования, полученные металло-модифицированные С-25 при введении в ПЭ повышают деформационно-прочностные свойства и также являются сенсбилизаторами процесса УФ-окисления ПЭ-матрицы (рис. 8).

Скорость образования продуктов окисления увеличивается по сравнению с композитом, содержащим исходный С-25 в 3–4 раза (рис. 8а). В этих композитах влияние природы металла на сенсбилизирующую способность выражено незначительно. Следует отметить, что деструкция (растрескивание) ПЭ не происходит при значениях карбонильного индекса ~ 40 , что можно связать с образованием меньшего количества винильных и винилиденных групп, (рис. 8б) по сравнению с композитами, содержащими металло-модифицированный ММТ.

Наиболее интенсивно фотохимические процессы окисления ПЭ протекают в композитах, содержащих железо. Концентрация ионов железа в композитах Fe-ММТ составляет 2.7×10^{-2} моль/кг ПЭ и Fe-С-25 – 0.9×10^{-2} моль/кг ПЭ, определяется процессом получения металло-модифицированного ММТ и обусловлена 5 мас. % содержанием ММТ в композите. Для сравнения каталитической активности ионов Fe^{3+} в процессе УФ-окис-

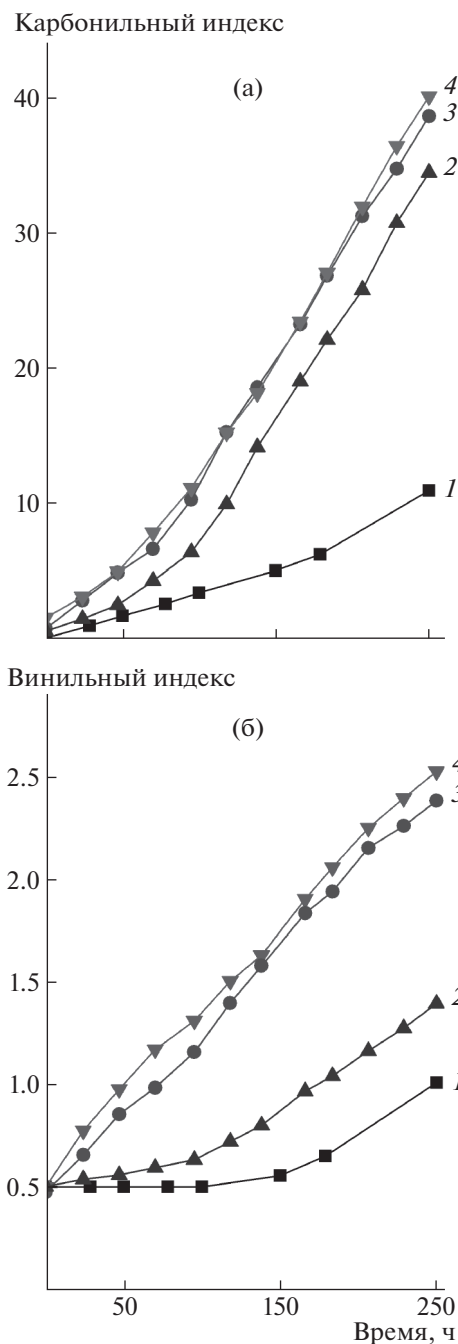


Рис. 8. Влияние природы металла на скорость образования карбонильных (а) и винильных (б) групп при УФ-окислении композитов ПЭ + С-25 (1), ПЭ + Fe-С-25 (2), ПЭ + Ni-С-25 (3), ПЭ + Со-С-25 (4). Концентрация металла [M] = 0.9 × 10⁻² моль/кг ПЭ.

ления железосодержащих ММТ: Fe-ММТ и Fe-С-25 была введена и рассчитана относительная величина – активность *A*, характеризующая скорость окисления (количество образовавшихся карбонильных групп) в пересчете на один г-ат Fe в час: $A = [\text{карбонильный индекс}/\text{г-ат Fe ч}]$.

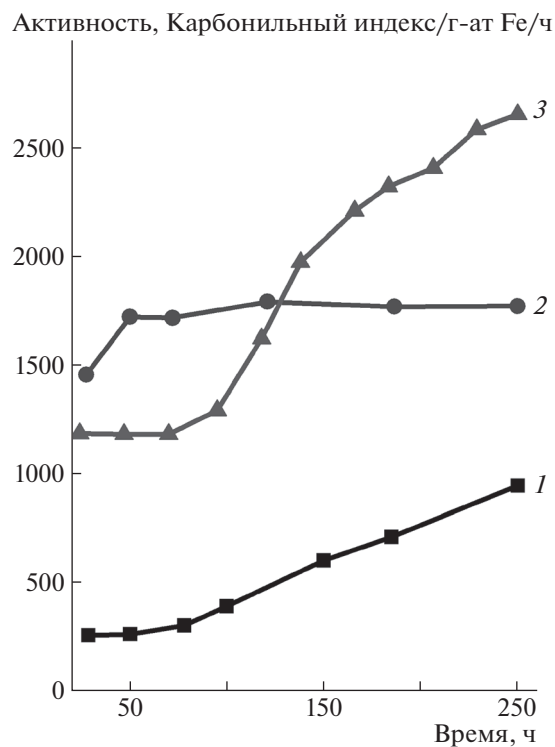


Рис. 9. Кинетические кривые окисления ПЭ в присутствии железосодержащих ММТ: 1 – ПЭ + Agq + Fe-ММТ, 2 – ПЭК + Fe-ММТ, 3 – ПЭ + Fe-С-25.

Кинетические кривые, иллюстрирующие влияние состава и структуры каталитически активного центра Fe в реакции УФ-окисления ПЭ представлены на рис. 9. При использовании в качестве компатибилизатора Agq, активность повышается пропорционально времени окисления (рис. 9, кривая 1); в присутствии ПЭМА наблюдается повышение активности на начальном участке, затем она достигает постоянного во времени значения (кривая 2). Органомодифицированный Fe-С-25 наиболее активен (кривая 3); после индукционного периода в 70–80 ч (предварительное накопление гидропероксидов) образование продуктов окисления происходит с существенным ускорением.

Каталитическое влияние ионов переходных металлов на процессы, происходящие при УФ-облучении ПЭ может быть основано на фотовосстановлении Fe³⁺ до Fe²⁺, фотоокислении Ni²⁺ до Ni³⁺ и других окислительно-восстановительных процессах [17]. Реакции фотовосстановления ионов металлов переменной валентности в полимерной матрице инициируют образование гидроперекисей и свободных радикалов [2].

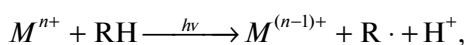
Предположительно, эффективность наполнителя определяется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом металла и положением в электрохимическом ряду активности.

Таблица 3. Изменение степени кристалличности композита при УФ-облучении

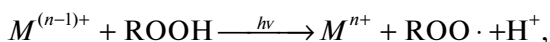
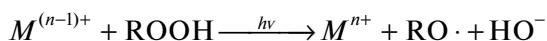
Образец	Степень кристалличности РФА, %	
	0 ч	250 ч
ПЭК	35	38
Na ⁺ -ММТ	38	46
Fe ⁺ -ММТ	30	36
Co ⁺ -ММТ	31	42
Ni ⁺ -ММТ	34	43

Известно, что величина окислительно-восстановительного потенциала зависит от степени окисления металла и природы противоиона. В металломоодифицированном ММТ ион металла находится в галереях слоистого алюмосиликата; его реакционноспособность определяется зарядом, размерами и лигандным окружением, что отражается на характере упорядоченности и степени интеркаляции модификатора в ММТ (рис. 3, 4). Влияние степени окисления металлов и строения каталитически-активного комплекса не изучались. Потенциал перехода Fe²⁺/Fe³⁺ (+0.77 В) ниже, чем для Co, Ni и других металлов и определяет его наивысшую активность. Для объяснения активности Mn можно предположить, что более высокие степени окисления (от 4 до 7) также вносят свой вклад.

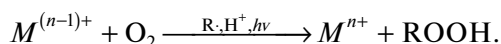
Основные каталитические реакции, определяющие влияние соединений металлов на окисление полимерной цепи можно представить следующим образом: прямое взаимодействие ионов металла с полимером на ранних стадиях процесса УФ-окисления:



каталитическое разложение гидроперекисей



непосредственное взаимодействие ионов переходных металлов с кислородом, с образованием комплексов с кислородом и гидропероксидов



Можно полагать, что основным путем ускорения УФ-окисления-деструкции полиолефинов в присутствии соединений металлов переменной валентности является фотосенсибилизация обра-

зования и распада полимерных гидроперекисей. Механизм появления винильных, винилиденовых групп и разрыв основной цепи представляется, как нерадикальный внутримолекулярный процесс (реакции Норриша II и III типа) [2], протекающий через промежуточное шестичленное циклическое соединение (интермедиат). Отрыв водорода от атома углерода в γ- или β-положении к кислородосодержащей группе (каталитическое дегидрирование) приводит к последующему распаду с образованием ненасыщенных и кислородосодержащих соединений.

Известно, что ПЭ состоит из трех фаз: полностью кристаллической, полностью аморфной и промежуточной (или граничной), именно в которой и происходят основные структурные перестройки при γ-облучении [27]. Вероятно, в процессе УФ-облучения промежуточная фаза частично или полностью может переходить в кристаллическую. Исследования композитов на основе ПЭ и металломоодифицированного ММТ методом РФА показали, что при фотоокислении меняется кристалличность полимера (табл. 3). При этом увеличение размеров кристаллитов во всех направлениях незначительное (1–2 нм), в отличие от эффектов, показанных в работе [4].

Увеличение степени кристалличности приводит к тому, что у всех исследованных образцов при ускоренном облучении существенно меняются механические свойства – повышается хрупкость. Под действием света могут происходить сшивки ПЭ цепей, что также влечет увеличение хрупкости полимерного образца. Окисление в такой пленке сопровождается интенсивной деструкцией, которая быстро разрушает первоначально образовавшуюся сетку. Деформационно-прочностные свойства композитов на основе ПЭ и металломоодифицированных алюмосиликатов до УФ-облучения образцов и после облучения в течение 250 ч (табл. 4) существенно изменяются: уменьшаются модуль упругости, предел прочности и относительное удлинение при разрыве.

Пленки толщиной 100–130 мкм не растрескивались вплоть до определенного времени облучения, но становились хрупкими и рассыпались при дальнейшей деформации (образцы, содержащие Fe-ММТ и Mn-ММТ). О механизмах проявления внутреннего напряжения при старении, приводящих к разрушению полимеров, высказывались различные предположения [28]: уменьшение молекулярной массы – разрыв основной цепи, кристаллизация и рекристаллизация, приводящие к изменениям надмолекулярной структуры, образование неравновесных конформаций в аморфной фазе и неравномерность окисления по толщине образца. Однако достоверных результатов, подтверждающих тот или иной механизм пока нет.

Таблица 4. Деформационно-прочностные характеристики композитов на основе ПЭ и металломодифицированных алюмосиликатов. В числителе значения до УФ-облучения образцов, в знаменателе – после облучения в течение 250 ч

Образец	Модуль Юнга, МПа	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительная деформация при разрыве, %
ПЭ исходный	110 ± 10	13 ± 1.3	600 ± 50
ПЭК+металломодифицированный ММТ			
ПЭК	150/165	13.0/10.3	570/20
Na ⁺ -ММТ	155/95	12.3/3.3	500/5
Cu ⁺ -ММТ	155/80	11.3/3.4	450/15
Mn ⁺ -ММТ	195/–	9.7/–	250/–
Fe ⁺ -ММТ	160/–	10.0/–	470/–
Co ⁺ -ММТ	180/80	11.1/3.5	430/10
Ni ⁺ -ММТ	150/75	12.3/3.7	520/20
ПЭ + Cloisite 25A			
ПЭ + C-25	160/10	12/3.2	430/50
ПЭ + Fe-C-25	195/65	14/3.3	550/35
ПЭ + Ni-C-25	175/80	14/4.8	550/50
ПЭ + Co-C-25	170/80	14/4.5	540/55

Примечание. Погрешность измерения модуля Юнга ±15 МПа, предела прочности при разрыве ±1.0 МПа, относительной деформации при разрыве ±50%; “–” означает деструкцию образца.

Результат окислительно-деструктивного процесса УФ-облученных пленок композитов ПЭ, содержащих Fe-ММТ представлен на рис. 10. Присутствие в образцах в качестве компатибилизатора Arq ускоряет разрыв цепи и деструкцию полимера более значительно, чем добавка ПЭМА. Наличие в Arq бензольного кольца существенно

увеличивает поглощение в УФ-диапазоне, за счет чего он сенсibiliзирует разложение ПЭ более активно (рис. 5), так же как и добавки ароматических кетонов и хинонов [1] в полимеры сенсibiliзирующие УФ-окисление. Кроме того, возможно образование и влияние на активацию фотоокислительной деструкции ПЭ комплексного

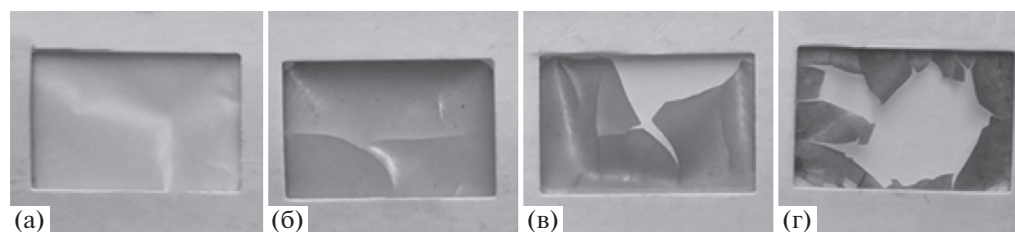


Рис. 10. Фотографии пленок композитов ПЭ после 250 ч облучения: а – ПЭ, б – ПЭ + Fe-C25, в – ПЭК + Fe-ММТ, г – ПЭ + Arq + Fe-ММТ.

сенсibilизатора, состоящего из металломо-
дифицированного ММТ и компатибилизатора, а
именно – хлорида монозамещенного бензилди-
метиламмония.

Композиты на основе органомодифицирован-
ного С-25, содержащие ионы переходных метал-
лов, в частности Fe, разрушаются медленнее: рас-
трескивание происходит после 400 ч облучения.
Можно предположить некоторое влияние струк-
туры и строения каталитического активного на-
полнителя, содержащего кроме иона металла, ин-
теркалированный органомодификатор (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Слоистые алюмосиликаты, модифицирован-
ные солями переходных металлов, введенные в
композиты на основе ПЭНП улучшают комплекс
физико-механических свойств полимера и сенси-
билизируют ПЭ к УФ-окислению. ИК-спек-
тральные исследования УФ-облученных компо-
зитов и рассчитанные на их основе карбонильные
и винильные индексы показывают значительное
ускорение фотохимических реакций. Наблюдае-
мые изменения свойств ПЭ обусловлены процес-
сами как чисто химической природы: окисление
с образованием кислородосодержащих групп, по-
явление винильных и винилиденовых групп, ука-
зывающих на разрыв основной цепи, сшивка и
т.д., так и процессами, в основе которых лежат
физические явления: кристаллизация, рекри-
сталлизация, деструкция, растрескивание и дру-
гие.

Монтмориллониты, содержащие ионы пере-
ходных металлов, являются эффективными акти-
ваторами УФ-деструкции, особенно Fe-ММТ,
при сравнительной простоте и технологичности
получения и введения в полимер. Каталитически
активные частицы (ионы металлов), находящие-
ся в галереях и порах ММТ, не вымываются рас-
творителями: водой, спиртом, толуолом. В про-
цессе УФ-облучения остается неизменным хими-
ческий состав и структура наполнителей, т.е. они
превращаются в так называемые “микромогиль-
ники металлов”, не загрязняя окружающую среду.

Таким образом, полученные добавки сенсibil-
лизируют разложение композитов ПЭ за счет
абиотического УФ-окисления, что существенно
ускоряет процесс дальнейшего оксоразложения
полимерных материалов под действием химиче-
ских, физических и биологических факторов в
естественной среде в течение заданного времени.
Полимерную цепь ПЭ, окисленную до карбо-
нильных групп, микроорганизмы способны мета-
болизировать до жирных кислот, с дальнейшим
полным окислением до низкомолекулярных про-
дуктов в цикле Кребса [29].

Работа выполнена в рамках Госзадания Ин-
ститута нефтехимического синтеза РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Качан А.А., Замотаев П.В. Фотохимическое моди-
фицирование полиолефинов. Киев: Наукова дум-
ка, 1990.
2. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисле-
ние, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
3. Ojeda T.F.M., Dalmolin E., Forte M.M., Jacques R.,
Bento F.M., Camargo F.A.O. // Polym. Degrad. Stab.
2009. V. 94. № 6. P. 965.
4. Khar'kova E.M., Mendeleev D.I., Guseva M.A., Gera-
sin V.A. // J. Polym. Environ. 2019. V. 27. № 1. P. 165.
5. Понов А.А. А. с. 2540273 Россия. 2013 // Б.И. 2015.
№ 4. С. 3.
6. Kiryakova D., Mihaleva S., Atanassov A. // Mater. Res.
2016. V. 19. № 4. P. 901.
7. Oluz Z., Tinçer T. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133.
№ 17. P. 43354.
8. Roy P.K., Surekha P., Roman R., Rajagopal C. // Polym.
Degrad. Stab. 2009. V. 94. № 7. P. 1033.
9. Al Abdulla W.A., Hill D.J.T., Whittaker A.K. // J. Appl.
Polym. Sci. 2014. V. 131. № 18. P. 9423.
10. Khar'kova E.M., Mendeleev D.I., Korolev Yu.M., Shkl-
yaruk B.F., Gerasin V.A., Antipov E.M. // Polymer Sci-
ence A. 2013. V. 55. № 8. P. 493.
11. Khar'kova E.M., Mendeleev D.I., Aulov V.A., Shklyaruk B.F.,
Gerasin V.A., Piryazev A.A., Antipov A.E. // Polymer
Science A. 2014. V. 56. № 1. P. 72.
12. Khar'kova E.M., Mendeleev D.I., Smetannikov O.V.,
Chinova M.S., Ivanyuk A.V., Antipov E.M. // Polymer
Science B. 2014. V. 56. № 5. P. 664.
13. Brevnov P.N., Zabolotnov A.S., Krashenninnikov V.G.,
Pokid'ko B.V., Bakirov A.V., Babkina O.N., Novokshon-
ova L.A. // Kinet. Katal. 2016. V. 57. № 4. P. 482.
14. Heinemann J., Reichert P., Thomann R., Mülhaupt R. //
Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 8. P. 423.
15. Leone G., Bertini F., Canetti M., Tritto J. // J. Polym.
Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. № 16. P. 5390.
16. Qin H., Zhao C., Zhang S., Chen G., Yang M. // Polym.
Degrad. Stab. 2003. V. 81. № 3. P. 497.
17. Qin H., Zhang S., Feng M., Gong F., Zhang S., Yang M. //
J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004. V. 42. № 16.
P. 3006.
18. Kumanayaka T.O., Parthasarathy R., Jollands M. //
Polym. Degrad. Stab. 2010. V. 95. № 4. P. 672.
19. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. // Adv. Colloid Int. Sci.
2008. V. 140. № 2. P. 114.
20. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагуляни Г.В. //
Успехи химии. 1988. Т. 57. № 2. С. 204.
21. Bergaya F., Lagaly G. Handbook of Clay Science.
Netherlands: Elsevier, 2013.

22. *Khar'kova E.M., Korolev Yu.M., Mendeleev D.I., Antipov E.M.* // *Nanotechnol. Russ.* 2016. V. 11. № 3–4. P. 157.
23. *Barrer R.M.* *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves.* London; New York: Acad. Press, 1978.
24. *Charlet L., Tournassat C.* // *Aquat. Geochem.* 2005. V. 11. № 2. P. 115.
25. *Cervantes-Uc J.M., Cauch-Rodríguez J.V., Vázquez-Torres H., Garfias-Mesías L.F., Paul D.R.* // *Thermochim. Acta.* 2007. V. 457. № 1–2. P. 92.
26. *Fontanella S., Bonhomme S., Koutny M., Husarova L., Brusson J.M.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2010. V. 95. № 6. P. 1011.
27. *Barron D., Birkinshaw C.* // *Polymer.* 2008. V. 49. № 13–14. P. 3111.
28. *Быков Е.В., Быстрицкая Е.В., Карпухин О.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 27. № 10. С. 776.
29. *Annamalai P.K., Martin D.J.* // *Mater. Sci. Technol.* 2014. V. 30. № 5. P. 593.