

· 研究论文 ·

有机蒙脱土改性聚乙烯醇缩丁醛透明高分子薄膜的研究

黄财洋 姜恒 李冰佩 刘应良*

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 使用3种不同结构的离子表面活性剂分别对纳米蒙脱土(MMT)进行有机化修饰, 再通过原位聚合合成了一系列聚乙烯醇缩丁醛/有机蒙脱土(PVB/OMMT)复合材料。傅里叶红外光谱(FTIR)和能量散射光谱(EDS)分析结果表明, 离子表面活性剂确实对纳米蒙脱土实现了插层作用, 成功制备了有机蒙脱土。X射线衍射(XRD)分析表明, 改性后离子表面活性剂成功插入纳米蒙脱土, 使蒙脱土的层间距增大。水接触角测试结果表明, 改性后纳米蒙脱土的表面极性发生改变, 疏水性提高, 其与PVB分子链的相容性得到一定的改善。力学性能和光学性能测试结果显示, 当PVB/OMMT复合材料中分别添加0.15 wt%的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、0.20 wt%的*N,N*-二甲基-*N*-辛癸基-1-十八胺鎓氯化物(DDA)以及0.15 wt%的椰油酰胺丙基甜菜碱(CPB)修饰的纳米蒙脱土(CTAB-MMT、DDA-MMT、CPB-MMT)时, 其拉伸强度分别显著提升了23.25%、30.23%和33.69%, 同时该复合材料保持高可见光透过率和良好的紫外屏蔽性能。体积电阻率测试表明, MMT/OMMT的引入能有效提高PVB基纳米复合材料的体积电阻率, 增强其绝缘性能。

关键词: 聚乙烯醇缩丁醛; 有机蒙脱土; 力学性能; 透明性; 绝缘性

Study on Organically Modified Montmorillonite Modified Poly(vinyl butyral) Transparent Polymer Films

HUANG Cai-yang, JIANG Heng, LI Bing-pei, LIU Ying-liang*

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Three different ionic surfactant structures were used to organically modify nano-montmorillonite (MMT), followed by the synthesis of a series of poly(vinyl butyral)/organically modified montmorillonite (PVB/OMMT) composites through *in situ* polymerization. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and energy dispersive spectrometer (EDS) analyses indicated that the ionic surfactants achieved intercalation within the nano-montmorillonite, successfully preparing the organically modified montmorillonite. The X-ray diffractometer (XRD) analysis demonstrated that the modified ionic surfactants were successfully intercalated into the nano-montmorillonite, resulting in an increased interlayer spacing. Water contact angle tests showed that the surface polarity of the modified nano-montmorillonite changed, with improved hydrophobicity and a certain degree of enhanced compatibility with PVB molecular chains. Mechanical and optical property tests revealed that when the addition levels of nano-montmorillonite modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), dimethyl di(hydrogenated tallow) ammonium chloride (DDA), and cocamidopropyl betaine (CPB) (CTAB-MMT, DDA-MMT, and CPB-MMT) were 0.15 wt%, 0.20 wt%, and 0.15 wt%, respectively, the tensile strength of the PVB/OMMT composites was maximally enhanced by 23.25%, 30.23%, and 33.69%, respectively, while maintaining high visible light transmittance and good ultraviolet (UV) shielding effects. Volume resistivity tests indicated that the introduction of MMT/OMMT could effectively increase the volume resistivity of the PVB-based

2025-06-10 收稿, 2025-08-21 录用, 2025-09-08 网络出版

* 通信联系人: 刘应良, E-mail: liuylxn@zzu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.174

nanocomposites, enhancing their insulating properties.

Keywords: Poly(vinyl butyral); Organic montmorillonite; Mechanical properties; Transparency; Electrical insulation

引用: 黄财洋, 姜恒, 李冰佩, 刘应良. 有机蒙脱土改性聚乙烯醇缩丁醛透明高分子薄膜的研究. 高分子通报, 2025, 38(10), 1511–1524.

Citation: Huang, C.Y.; Jiang, H.; Li, B. P.; Liu, Y. L. Study on organically modified montmorillonite modified Poly(vinyl butyral) transparent polymer films. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(10), 1511–1524.

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)是一种可塑性树脂, 其外观呈白色粉末状或颗粒状固体, 不溶于水, 溶于多种有机溶剂。通常, 它是由不同聚合度的聚乙烯醇和正丁醛在酸性条件下经过缩醛化反应生成的一种高聚物。PVB树脂通常含有缩醛基、乙酰氧基以及醇羟基3种比例可控的官能团, 它们共同赋予了PVB树脂良好的成膜性、光学性能以及力学性能。同时PVB树脂所含的醇羟基具有高反应活性, 可与玻璃表面的硅烷醇基团形成可逆氢键, 这种物理吸附作用赋予PVB与玻璃之间优异的黏结性能。良好的透光性、力学性能以及突出的黏结强度使PVB成为汽车挡风玻璃的理想夹层材料^[1~3]。PVB薄膜不仅可以极大地提升汽车前挡风玻璃的抗冲击性能, 使其可以承受较大的冲击力而不碎裂, 即使玻璃碎裂也能黏附住碎玻璃, 防止因碎玻璃飞溅所造成的人身伤害^[4,5]。随着汽车行业的发展, 人们的安全意识也在不断提高, 传统PVB性能已逐渐难以满足市场需求。因此, 亟待开发一种性能更为优异的PVB复合材料来解决这一问题。研究表明, 纳米填料凭其较大的比表面积与独特的增强特性, 能够在保持聚合物原有优异性能的基础上, 以少量的添加即可极大地改善聚合物的力学、光学以及电学等性能^[6~8], 实现良好的改性效果。

纳米填料, 即至少有一个维度达到纳米尺度的填料, 根据其维度可分为零维纳米填料(如碳量子点、纳米二氧化硅等)、一维纳米填料(碳纳米管、纳米纤维等)和二维纳米填料(纳米蒙脱土、石墨烯等)。本实验所采用的是纳米蒙脱土(MMT), 由纳米级厚度的硅酸盐片层构成^[9,10]。MMT具有优异的物理机械性能, 并且其纳米级别的厚度对复合材料的透光性影响较小, 在不影响复合材料透明度的同时能极大地提高抗冲击性^[11,12]。除此之外, MMT所具备的优异的热稳定性、高阻燃性和阻隔性也能保证夹层玻璃在极端环境下的安

全性^[13~17]。研究表明, 影响纳米复合材料性能的最重要的因素就是纳米填料在聚合物基体中的分散程度以及稳定性^[18]。MMT作为无机纳米填料, 其层间由于吸附水和结合水的存在而富含大量极性基团, 表现出亲水疏油的特性, 这导致其与PVB分子链的相容性较差。此外, MMT容易因氢键和范德华力等物理作用而团聚, 且其层间距较小, 这使得它难以实现预期的增强效果。因此, 必须对MMT进行改性处理, 以提升其在PVB基体中的分散性和稳定性。

MMT的改性方法一般分为无机改性和有机改性^[19~28], 本研究采取有机改性的方式^[29], 引入不同结构的离子表面活性剂, 从而使有机基团覆盖或插层在蒙脱土中, 达到有机改性的目的, 其改性剂对MMT以及复合材料的影响机制见图1。其中, 阳离子活性剂CTAB以及DDA被MMT表面的负电荷所吸引, 并通过正电基团与层间的阳离子发生置换而进入MMT层间; 两性离子表面活性剂CPB同时携带正负电荷基团, 通过离子偶极的相互作用进入MMT层间, 其正电荷基团与MMT表面的负电荷结合, 负电荷基团则与层间的阳离子结合, 最终实现MMT疏水性的提高、层间距的增大以及团聚可能性的减少。改性剂种类的不同对MMT的插层效果不同, 对MMT与聚合物基体的相容性改善效果也有所不同, 由此给聚合物带来的改性效果也有所不同。其插层效果越好, PVB分子链进入MMT层间的概率就越高, 改性效果就越好。此外, 考虑到加入MMT会对聚合物复合材料的透明性有一定的影响, 且生产成本会有所增加, 因此所加入MMT的量应尽可能少。

本研究以有机改性纳米蒙脱土(OMMT)为增强填料, 以PVB树脂为聚合物基体制备纳米复合材料, 研究了在不低于国家规定夹层玻璃透光率的前提下, OMMT对PVB复合材料力学性能和绝缘性的影响, 期望制备力学/绝缘性能更加优异

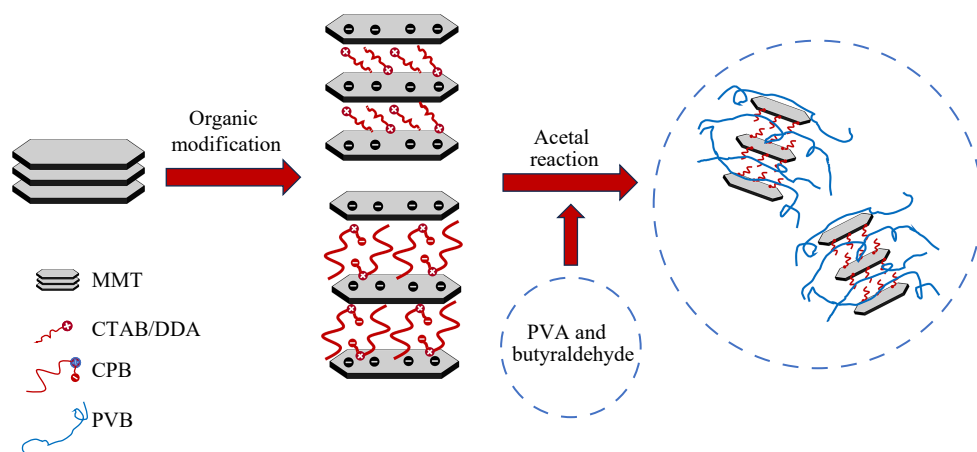


图1 不同改性剂对MMT的有机化处理及其对PVB复合材料结构的影响

Figure 1 Organic treatment of MMT by different modifiers and their effects on the structure of PVB composites

的PVB复合材料,为其更加广泛的应用提供数据支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料

钙基蒙脱土,购于青岛华泰科技有限公司;氢氧化钠、无水乙醇,购于天津风船化学试剂有限公司;抗氧化剂1076、快速渗透剂T、聚乙烯醇缩丁醛,购于浙江德泰有限公司;37.5 wt% 盐酸溶液,西陇科学股份有限公司;正丁醛、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、*N,N*-二甲基-*N*-辛癸基-1-十八胺鎓氯化物(DDA)、椰油酰胺丙基甜菜碱(CPB),购于上海麦克林生化科技有限公司;所有药品均为分析纯,可直接使用。

1.2 仪器与设备

分析天平:FA1104N型,上海菁海仪器有限公司;数显恒速搅拌器:S312-90型,上海梅颖浦仪器仪表有限公司;磁力搅拌水浴锅:HH-2J型,常州市郎越仪器制造有限公司;超声波清洗机:SB-5200DT型,宁波新芝生物科技有限公司;台式高速离心机:TGL16-WS型,湖南湘仪实验室仪器开发公司;傅里叶变换红外光谱仪:TENSOR-27型,德国布鲁克公司;X射线衍射仪:X'Pert PRO型,荷兰Panalytical公司;扫描电子显微镜:Phenom Pure型,荷兰飞纳公司;紫外可见分光光度计:UV1800(PC)型,上海菁华科技仪器有限公司;雾度计:TH-110型,杭州彩谱科技有限公司;水接触角测量仪:CA100B型,上海盈诺精密仪器有限公司;万能试验机:MXH-1KN型,东莞台硕检查仪

器有限公司。

1.3 测试与分析

傅里叶变换红外光谱(FTIR):粉末样品需在干燥后与光谱纯的溴化钾在室温下混合均匀,并压制成片以进行红外表征;薄膜样品无需预处理直接在室温下进行表征。光谱扫描范围为400~4000 cm^{-1} ,分辨率为2 cm^{-1} 。

X射线衍射(XRD):采用Cu K_{α} 射线($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),扫描速度为5 ($^{\circ}$)/min,扫描范围为5 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ 。

扫描电子显微镜(SEM):将干燥后的样品黏附在导电胶上,之后将导电胶粘在样品台上,喷金处理后进行表征。将仪器参数设置为场电压15 kV,放大倍数为5000~20000。

光学性能测试:使用紫外可见分光光度计测试样品的透光率,测试波长范围为200~1000 nm;使用雾度计测试样品的雾度,在样品上规律选取5个点,取平均值。

力学性能测试:依据国标GB/T 1040.3—2006(塑料拉伸性能的测定 第3部分:薄膜和薄片的试验条件),使用压片机得宽2.0 mm,厚度0.2~0.3 mm的哑铃形样条,使用万能拉伸机在常温下(25 $^{\circ}\text{C}$)以50 mm/min的速率进行测试。

水接触角测量:将制备的薄膜样品置于水接触角仪器平面,以去离子水为介质,液滴滴定体积为12 μL ,拍照测试。

1.4 PVB/OMMT复合材料制备

1.4.1 OMMT制备

采用3种不同结构的离子表面活性剂(CTAB、

DDA与CPB)与MMT进行离子交换反应达到有机改性的目的,扩大其层间距,并减少其团聚的可能性。首先称量质量为3 g的MMT,将其与100 mL去离子水一起加入到容量为250 mL的三口烧瓶中,随后将其置于超声波清洗机中进行超声分散30 min,最后放入75 °C的恒温水浴搅拌锅中搅拌,最终形成均匀分散的MMT水悬浮液。通过MMT的阳离子交换量(1 mmol/g)计算可得,进行有机改性需要1.20 g的CTAB或1.57 g的DDA或1.02 g的CPB。首先需要将离子表面活性剂溶于20 mL去离子水中超声处理10 min,之后将完全溶解的离子表面活性剂加入到MMT水悬浮液中,然后搅拌4 h后,静置过夜,最后将静置后的OMMT溶液进行多次离心洗涤。洗涤完成后于80 °C下干燥12 h,之后将干燥后的OMMT研磨并密封保存。3种离子表面活性剂改性的OMMT分别命名为CTAB-MMT、DDA-MMT和CPB-MMT。其中3种离子表面活性剂的分子式结构以及所属分类如表1所示。

1.4.2 PVB/OMMT制备

本实验采用原位复合法^[30,31]制备PVB/OMMT复合材料,如图2所示,具体操作以及添加比例如下:
首先将25 g PVA、85 mg抗氧剂1076和206 mL去离子水放入500 mL三颈烧瓶中,于90 °C的恒温水浴锅中加热搅拌1 h,直至PVA完全溶解。然后将PVA溶液冷却至50 °C,并将经超声搅拌

表1 表面活性剂的分类及化学结构

分子式	分类	化学结构
$C_{19}H_{42}BrN$ (CTAB)	阳离子表面活性剂	
$C_{36}H_{76}ClN$ (DDA)	阴离子表面活性剂	
$C_{19}H_{38}N_2O_3$ (CPB)	两性离子型表面活性剂	

30 min后分散均匀的MMT/OMMT水分散液(添加比例: PVB质量的0.05 wt%、0.10 wt%、0.15 wt%、0.20 wt%、0.25 wt%)加入烧瓶中,继续搅拌30 min后冷却至25 °C。之后先将85 mg快速渗透剂T加入体系中,并称取14 g正丁醛,使用分液漏斗匀速滴加入体系中。待降温至14.5 °C后,使用分液漏斗以50~60滴/min的速度滴加20.6 mL质量分数为6%的HCl溶液。滴加完毕后,将体系在14.5 °C下继续反应1 h,并于2 h内匀速升温至70 °C,保温2 h。最后使用NaOH溶液调节pH,将白色沉淀物经过碱洗、水洗并干燥后打碎保存。

将得到的复合材料粉末用高温硫化机热压成膜,并进行相关性能测试。依次将MMT、CTAB-MMT、DDA-MMT和CPB-MMT改性的PVB复合材料分别命名为PVB-MMT、PVB-CTAB-MMT、PVB-DDA-MMT和PVB-CPB-MMT。

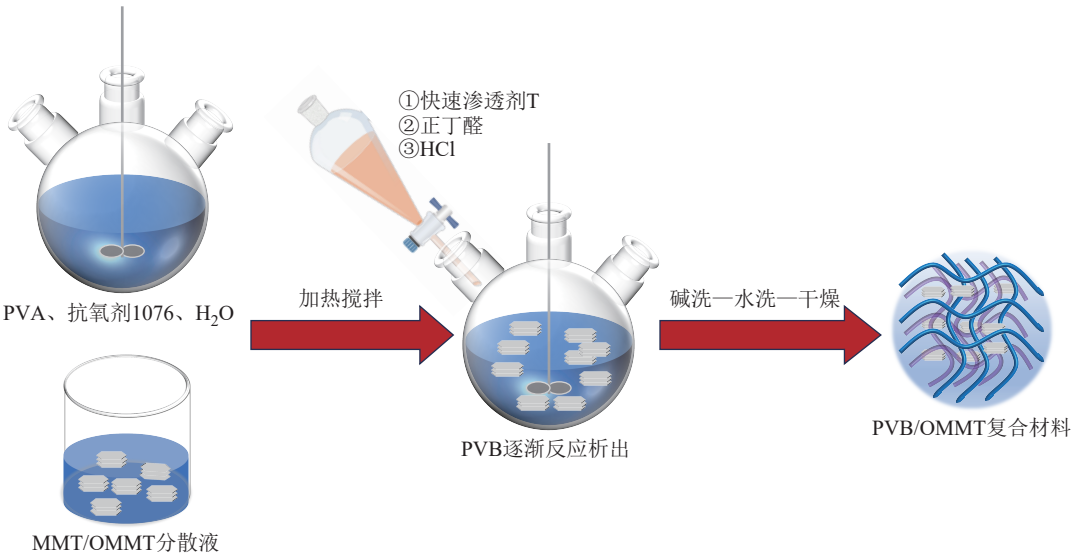


图2 PVB/OMMT复合材料的制备流程图

Figure 2 Flow chart of the preparation of PVB/OMMT composites

2 结果与讨论

2.1 MMT/OMMT 形貌与结构表征

2.1.1 SEM 形貌表征

SEM 照片 (图 3) 直观地展示了表面活性剂的插层对 MMT 表面形貌的影响。从图 3(a) 中观察到未经改性的 MMT 粉末整体呈现一种由数层片层堆积而成的多层次结构, 片层之间由于静电相互作用堆积紧密, 且片层面积普遍较大, 导致比表面积较小。图 3(b)、3(c) 和 3(d) 分别为 CTAB、DDA 和 CPB 插层后的 MMT, 可以明显发现有机改性后的 MMT 片层面积变小, 片层之间的结合变得相对松散, 比表面积得到有效的增大。这是因为表面活性剂的引入会削弱片层之间的静电相互作用, 并且有机分子的相互排斥也进一步削弱 OMMT 的团聚现象。在 OMMT 的制备过程中, 超声搅拌处理会导致 MMT 片层的碎裂以及分散, 使部分片层出现一定的凸起现象, 并且 OMMT 的比表面积得到有效的增大。以上表征分析表明, 离子表面活性剂会削弱 MMT 片层之间的相互作用力, 使片层

之间变得松散, 增大其比表面积。

2.1.2 FTIR 及 XRD 结构表征

图 4(a) 的红外光谱图表明, 离子表面活性剂的引入对 MMT 化学结构具有一定的影响。其中, MMT 的特征峰分别出现在 3621 cm^{-1} (层间结构内的 —OH 伸缩振动峰)、 3425 cm^{-1} (层间吸附水的伸缩振动峰)、 1650 cm^{-1} (层间吸附水的弯曲振动峰)、 1092 和 1031 cm^{-1} (Si—O 的伸缩振动峰)、 518 cm^{-1} (Si—O 的弯曲振动峰) 和 464 cm^{-1} (Al—O 的弯曲振动峰), 与文献所说一致^[32]。而经有机改性后, 与 MMT 相比, OMMT 在 2921 、 2850 和 1475 cm^{-1} 处出现了较强的新的振动吸收峰^[33], 经对比分析是烷基链中的 —CH_3 和 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的对称和不对称的伸缩振动峰以及 C—H 的弯曲振动峰, 证实了离子表面活性剂的成功引入。从红外光谱图中观察到, 相比于 MMT 而言, OMMT 的 Si—O 以及 Al—O 的振动吸收峰均出现不同程度的微小偏移, 这进一步说明了离子表面活性剂与 MMT 之间存在相互作用, 这种相互作用改变了 MMT 的结构。

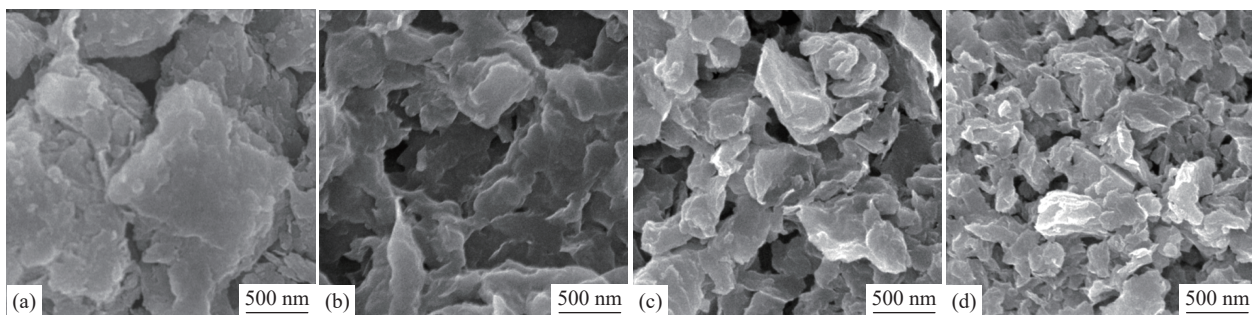


图 3 MMT/OMMT 的 SEM 形貌图: (a) MMT, (b) CTAB-MMT, (c) DDA-MMT, (d) CPB-MMT

Figure 3 SEM images of MMT/OMMT: (a) MMT, (b) CTAB-MMT, (c) DDA-MMT, (d) CPB-MMT

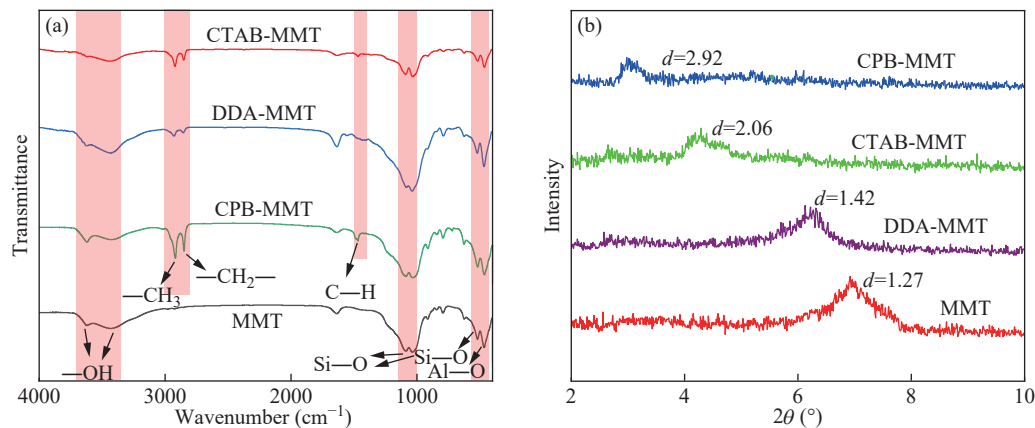


图 4 MMT/OMMT 的结构表征: (a) 红外光谱图; (b) XRD 图谱

Figure 4 Structural characterization of MMT/OMMT: (a) FTIR spectra; (b) XRD patterns

通过XRD检测到MMT(001)晶面间距有所增加,对应的衍射峰位置发生了偏移。这是因为MMT片层间的阳离子具备可交换特性,可与离子表面活性剂的有机小分子发生离子交换,从而增大MMT的层间距,减少其在PVB基体中的团聚程度^[34,35]。如图4(b)所示,原始MMT在 $2\theta=6.96^\circ$ 左右出现衍射峰,根据布拉格方程计算,得出蒙脱土的(001)晶面间距为1.27 nm。从XRD图谱中可以观察到改性后MMT的衍射峰位置向较低角度移动,经CPB、CTAB和DDA改性后的MMT的(001)晶面的衍射角分别为 3.02° 、 4.28° 和 6.24° ,由布拉格方程计算可得3种有机蒙脱土的(001)晶面间距分别为2.92、2.06和1.42 nm,进一步证实了离子表面活性剂的成功引入增大了MMT的层间距。由表征结果可以发现,3种改性剂对MMT的改性效果相差较大,这主要是与改性机理有关。其中CPB的改性效果最好,这是因为CPB引入MMT的机理并非阳离子交换机理,CPB是通过离子偶极作用进入,其自身所携带的负电荷与MMT层间阳离子产生静电作用,拓宽了MMT的层间距,增大了其比表面积,提供了更多的活性位点。同样是离子交换机理,但是CTAB的改性效果要明显优于DDA,这与分子链的长短有关。DDA的

烷基链在3种表面活性剂中最长,具备的空间位阻最大,严重影响了活性剂引入到MMT片层间。并且由于烷基链过长,当DDA引入到MMT片层间后排列受限,这些原因都导致了DDA的改性效果不佳。

2.1.3 EDS 元素分析

以上表征分析证实了离子表面活性剂的成功引入,并对MMT的结构具有一定的影响。接下来为了研究改性剂插层前后MMT元素组成的变化,使用EDS进行表征分析^[36]。由图5可以观察到,MMT中含有大量的Si、Al以及O元素,这正符合MMT的晶体结构,即两层硅氧四面体夹着一层铝氧八面体。经过离子表面活性剂改性后,MMT中出现了C、N元素,这进一步证实了OMMT的成功制备。从EDS图谱中可以发现,经插层改性后,MMT中的Ca元素含量出现了不同程度的下降,这与插层改性的机理有关。CTAB和DDA主要通过MMT层间的 Ca^{+} 发生离子交换而置换进入,因此Ca元素含量减少较多。CPB插层改性后的OMMT其Ca元素含量下降幅度较小,这是因为CPB主要是通过离子偶极作用进入MMT,并不会引起Ca元素含量的减少,其与未改性的MMT相比,相对含量的减少主要是因为C、N元素的引入

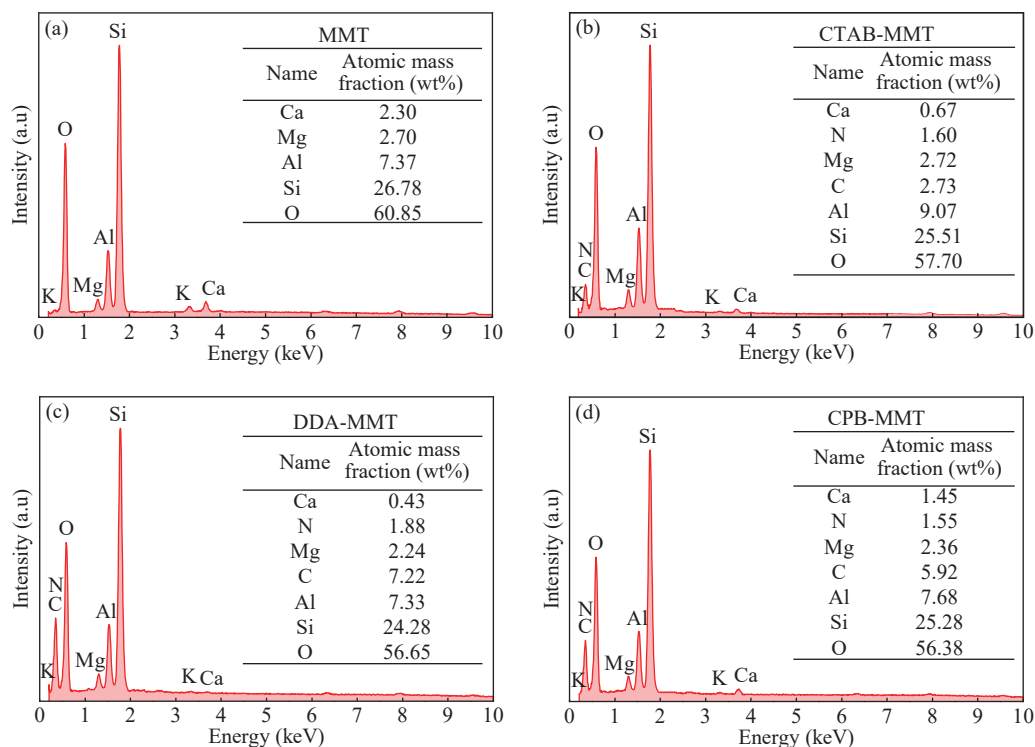


图5 MMT/OMMT的EDS图谱:(a) MMT, (b) CTAB-MMT, (c) DDA-MMT, (d) CPB-MMT

Figure 5 EDS patterns of MMT/OMMT: (a) MMT, (b) CTAB-MMT, (c) DDA-MMT, (d) CPB-MMT

引起其他元素整体含量的下降。

2.1.4 亲疏水性测试

MMT 自身呈亲水疏油性, 与聚合物基体的相容性较差, 易团聚影响聚合物的性能。因此, 对离子表面活性剂修饰前后的 MMT 进行水接触角测试, 旨在分析有机改性对 MMT 极性以及亲疏水性的影响。图 6(a) 显示 MMT 的水接触角为 15.8° , 证实了其较强的亲水性。这主要与 MMT 含有大量的极性基团有关, 如 $-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 等。这些极性基团很容易与水形成氢键, 从而吸附大量的水分子, 进一步加剧 MMT 的极性。为了改变 MMT 的极性, 计划引入长烷基链的离子表面活性剂, 利用烷基链的非极性减小 MMT 的极性。离子表面活性剂的烷基链覆盖在 MMT 的表

面以及层间, 其强大的疏水特性能有效增强蒙脱土的疏水程度。图 6(b)、6(c) 和 6(d) 分别为 CTAB-MMT、DDA-MMT 以及 CPB-MMT 的水接触角数码照片, 依次为 81.2° 、 84.3° 和 64.5° , 证实成功增强了 MMT 的疏水性。其中由于 CTAB 以及 DDA 无亲水基团, 而 CPB 含有 $-\text{COO}-$ 亲水基团, 因此 CPB-MMT 的疏水性虽然不如 CTAB 和 DDA 改性的 MMT, 但是整体还是呈现为疏水性的增加。综上所述, 离子表面活性剂有利于改变 MMT 的亲水特性, 增强其疏水性^[37]。

2.2 PVB/OMMT 复合薄膜的 SEM 形貌表征

首先对 PVB 拉伸断裂后的断面形貌进行了表征。如图 7(a) 所示, 纯 PVB 薄膜断面平整光滑, 出现较多平行的深色银纹, 说明拉伸过程中

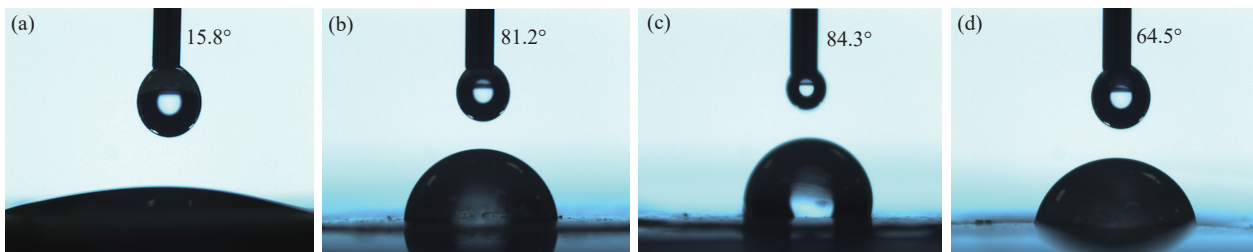


图 6 MMT/OMMT 的水接触角: (a) MMT, (b) CTAB-MMT, (c) DDA-MMT, (d) CPB-MMT

Figure 6 Water contact angle of MMT/OMMT: (a) MMT, (b) CTAB-MMT, (c) DDA-MMT, (d) CPB-MMT

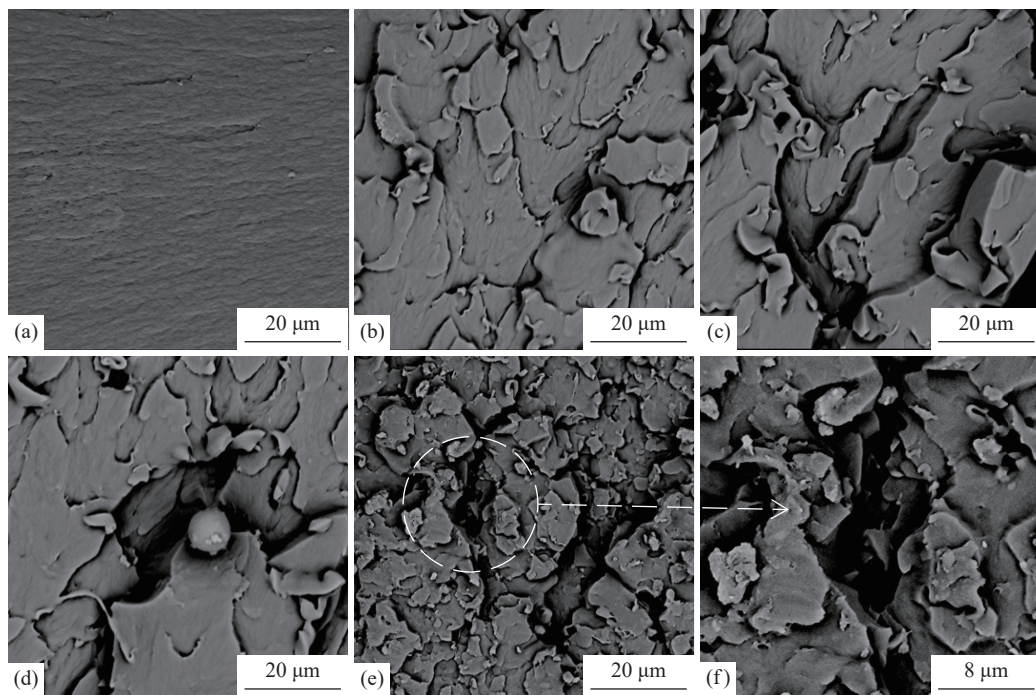


图 7 PVB/OMMT 复合薄膜断面的 SEM 图像: (a) PVB, (b) PVB-MMT_{0.15%}, (c) PVB-CTAB-MMT_{0.15%}, (d) PVB-DDA-MMT_{0.15%}, (e) PVB-CPB-MMT_{0.15%}, (f) PVB-CPB-MMT_{0.15%} 的放大图

Figure 7 SEM images of PVB/OMMT composite film sections: (a) PVB, (b) PVB-MMT_{0.15%}, (c) PVB-CTAB-MMT_{0.15%}, (d) PVB-DDA-MMT_{0.15%}, (e) PVB-CPB-MMT_{0.15%}, (f) magnified view of PVB-CPB-MMT_{0.15%}

受力比较均匀,没有出现应力分散现象。图7(b)为添加未改性MMT的PVB复合薄膜拉伸断面,可以发现相较于纯PVB薄膜拉伸断面,表面出现了不规则的片层翘起,这些片层翘起为PVB基体与MMT结合的位置,吸收了部分应力,起到了很好的应力分散作用,阻止了PVB薄膜内部银纹的进一步扩散,因而需要更大的应力才会造成薄膜的进一步断裂,极大地提高了PVB薄膜的抗拉伸性能。但是片层较少,且只停留在表面,这是由于MMT与PVB的相容性较差,且自身易团聚难分散,当复合薄膜受到应力作用时,MMT与PVB的结合力较弱,很容易脱离基体的原因。从图7(c)和7(d)中可以观察到,相比PVB-MMT,掺杂CTAB-MMT以及DDA-MMT的PVB复合薄膜的拉伸断面出现了更深的沟壑、更大的片层翘起,这说明改性后的MMT与PVB基体的相容性更好,结合更加紧密,传递载荷的效率更高,更好地阻碍了银纹的进一步扩散,对PVB基纳米复合材料的性能增强更加明显。图7(e)和7(f)为掺杂CPB-MMT的PVB复合薄膜的拉伸断面,可以发现其断面变得更加粗糙,片层翘起更加细小致密,且片层不止停留在断面的表面,而是出现在更深

处。这说明了相较于其他有机改性蒙脱土,CPB-MMT与PVB基体的相容性最好,分散最为均匀,相互作用力最大,增强效果最佳。综上,可以发现OMMT的层间距越大,其团聚的可能性越小,在PVB基体中的分散性越好,增强作用越佳。

之后采用SEM对PVB/OMMT复合薄膜的表面形貌进行了扫描表征。如图8(a)所示为纯PVB的表面形貌,表面平整光滑,无大块凸起;图8(b)中可以发现加入MMT后,复合薄膜的表面出现团聚现象,物理表现为大量凸起的出现,这是因为MMT在PVB基体中分散不均匀,出现严重的团聚现象;图8(c)和8(d)为添加CTAB以及CPB改性的MMT的PVB复合薄膜,可以发现表面较为平整,几乎没有大块凸起现象的发生,这表明CTAB以及CPB能够显著改善MMT在复合材料中的分散性,减少其团聚现象的发生;图8(e)为DDA-PVB的表面形貌图,可以发现虽然仍出现了凸起现象,但是相较于MMT-PVB,其结块的大小均有良好的改善效果,证明了DDA也能在一定程度上改善MMT的分散性。这进一步说明了改性剂有助于改善MMT在PVB复合材料中的分散性,从而提高MMT的填料增强作用。

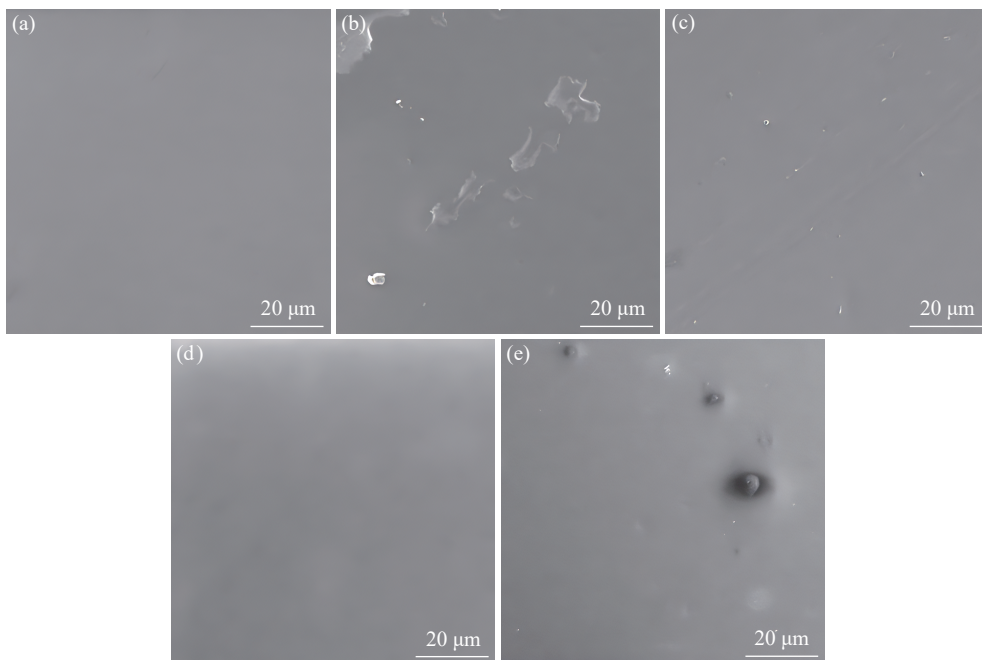


图8 PVB/OMMT复合薄膜表面形貌的SEM图像:(a) PVB, (b) PVB-MMT_{0.15%}, (c) PVB-CTAB-MMT_{0.15%}, (d) PVB-CPB-MMT_{0.15%}, (e) PVB-DDA-MMT_{0.15%}

Figure 8 SEM images of the surface topography of PVB/OMMT composite film: (a) PVB, (b) PVB-MMT_{0.15%}, (c) PVB-CTAB-MMT_{0.15%}, (d) PVB-CPB-MMT_{0.15%}, (e) PVB-DDA-MMT_{0.15%}

2.3 PVB/OMMT 复合材料的性能表征

2.3.1 PVB/OMMT 复合材料的力学性能

力学性能是PVB最重要的性能指标之一,决定了其应用前景。本研究采用万能试验机对PVB/OMMT复合材料进行了力学性能测试,使用压片机制得宽2.0 mm,厚度0.2~0.3 mm的哑铃形样条,在常温下(25 °C)以50 mm/min的速率进行测试,其测试结果如图9所示。随着MMT/OMMT含量的增加,PVB/OMMT复合材料的拉伸强度呈现先升后降的趋势。这是因为当MMT/OMMT的负载达到峰值之前,在PVB基体中能够均匀分散,从而起到分担载荷以及阻碍银纹扩散的作用。而达到峰值之后,过多的MMT/OMMT会在PVB基体中团聚堆积,使基体的连续相结构遭到破坏,并形成应力集中点从而产生缺陷,加速样条的断裂。此外,有机插层后的OMMT具有更好的增强效果。这是因为OMMT与PVB基体的相容性更好,相互作用力更强,能承担更多的应力。相较于纯PVB,当MMT的添加量达到0.15 wt%时,PVB/MMT复合材料的拉伸强度增幅最大,提

升了19.32%;而当CTAB-MMT、DDA-MMT和CPB-MMT的添加量分别为0.15 wt%、0.20 wt%和0.15 wt%时,复合薄膜的拉伸强度增幅达到最大,分别提升了23.25%、30.23%和33.69%。同时从图9中可以发现,相较于纯PVB,添加MMT后的复合薄膜的断裂伸长率均有所下降,这是因为PVB的高断裂伸长率主要来自于其分子链在受到应力作用时的滑移伸展现象。而MMT作为二维填料,与PVB分子链之间的相互作用会阻碍PVB分子链的伸展移动,并且MMT添加过量时会在局部分散不均,容易形成应力集中点,加速了PVB分子链的断裂。

为了进一步研究MMT对PVB力学性能的影响,对其应力应变曲线进行分析,其测试结果如图10所示。可以发现相较于纯PVB,引入MMT后的复合薄膜在弹性变形阶段具有更高的弹性模量以及屈服强度。这是因为MMT分散在PVB基体中充当着承担部分载荷,以及限制裂纹扩散的作用,致使需要更大的应力作用才能达到材料的屈服点,赋予了PVB更强的刚性以及抗弹性形变

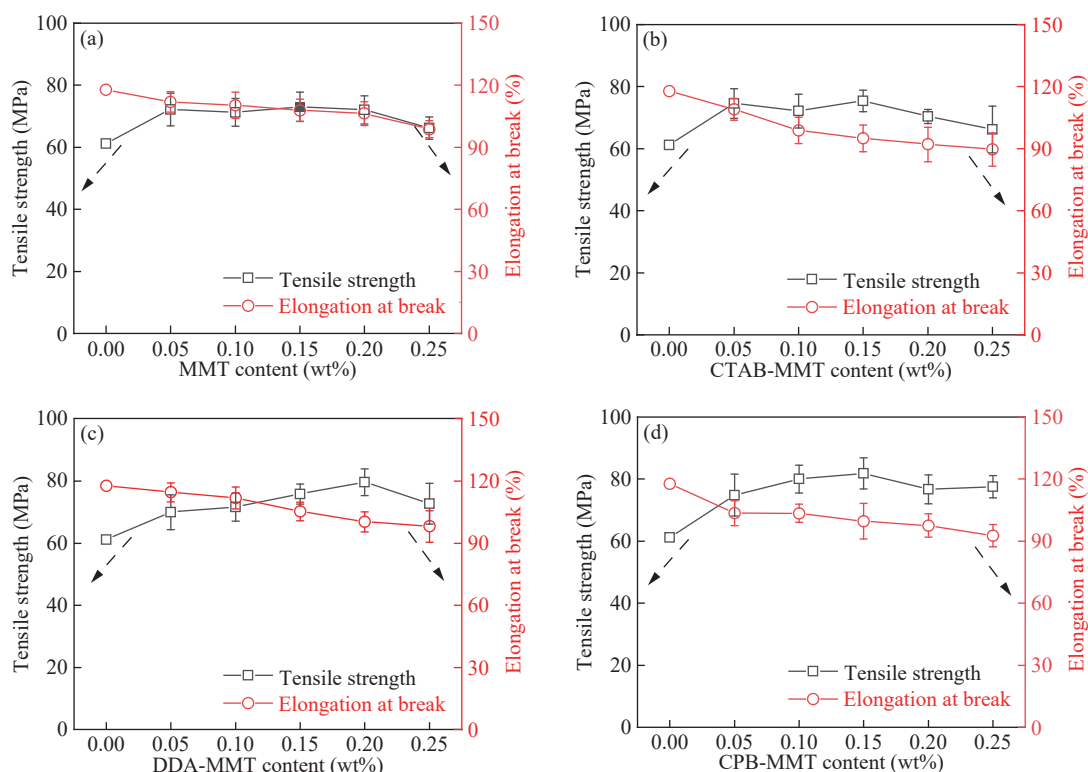


图9 PVB/OMMT复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率:(a) PVB-MMT, (b) PVB-CTAB-MMT, (c) PVB-DDA-MMT, (d) PVB-CPB-MMT

Figure 9 Tensile strength and elongation at break of PVB/OMMT composite films: (a) PVB-MMT, (b) PVB-CTAB-MMT, (c) PVB-DDA-MMT, (d) PVB-CPB-MMT

能力。并且经过改性剂的有机修饰,能极大程度地改善MMT在PVB基体中的分散程度,减少发生因团聚导致的应力集中现象,从而使改性后的PVB复合材料具备更强的力学性能。而在进入塑

性变形阶段后,PVB树脂的形变取决于分子链段的运动能力,MMT与PVB之间的相互作用会限制分子链段的运动,导致断裂伸长率的下降。最后通过应力应变曲线的面积对PVB树脂的韧性进行分析,可以发现相较于纯PVB,PVB复合材料表现出更强的耐冲击性能,PVB树脂硬而韧的特性得到一定程度的增强。

由以上结构及性能表征推测MMT/OMMT增强PVB的机理。对于纯PVB来说,其力学强度仅取决于PVB分子间作用力的大小,包括氢键、范德华力以及分子链之间交联程度等。如图11所示,当纯PVB薄膜所受外力作用达到极限时,其化学键以及分子间作用力被破坏,同时可能会发生分子间滑脱,从而引起材料快速断裂,导致自身的拉伸强度较低。而引入MMT/OMMT后,可以明显提升PVB复合薄膜的性能。这是因为MMT/OMMT片层含有大量的羟基等含氧官能团,能和

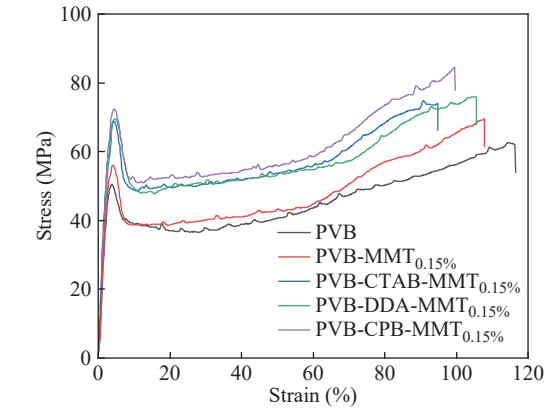


图 10 PVB/OMMT 复合薄膜的应力应变曲线
Figure 10 Stress-strain curves of PVB/OMMT composite films

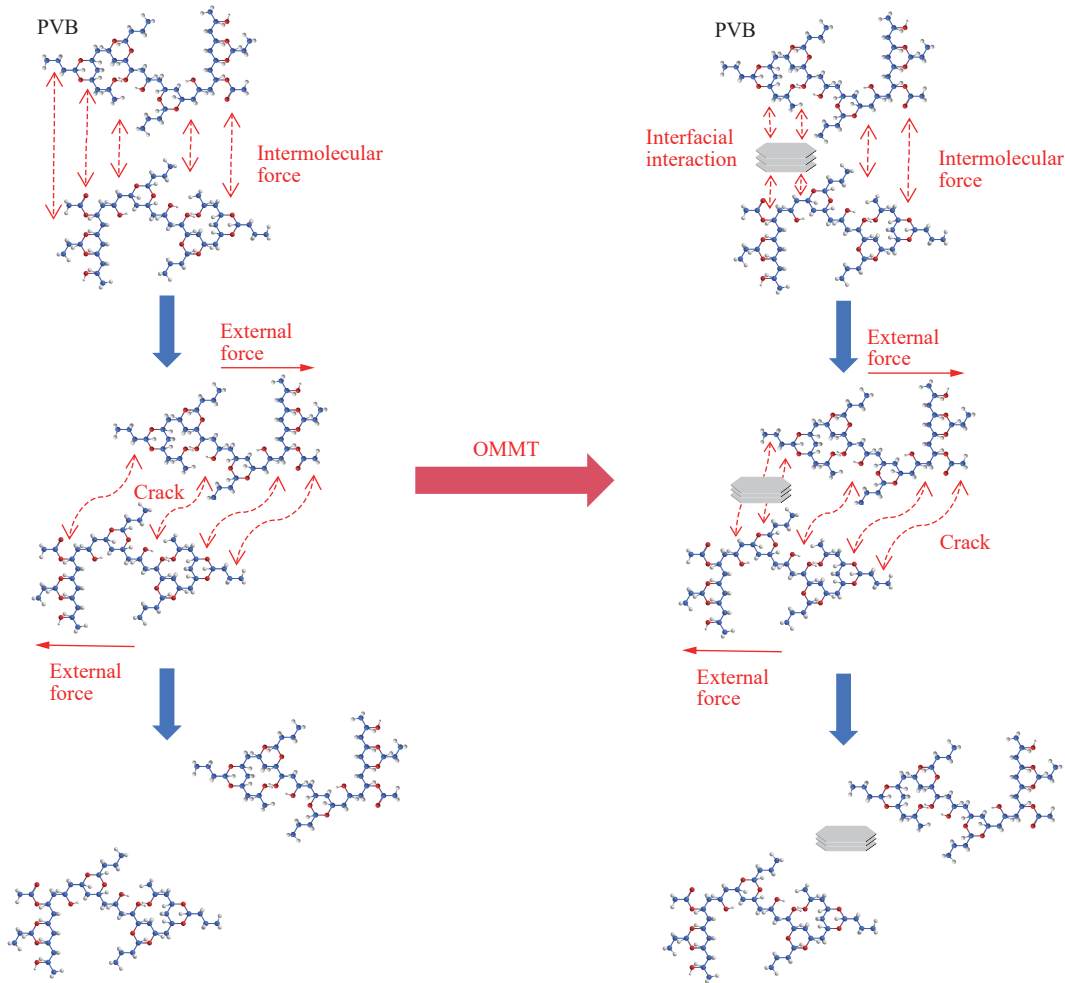


图 11 OMMT 增强 PVB 机理图
Figure 11 Mechanism illustration of OMMT-strengthened PVB

PVB 基体之间形成氢键,从而与PVB分子链之间具有较强的相互作用力,这一点从上文SEM、红外光谱以及力学性能测试等表征中可以得到证明。同时,薄膜受到一定的外力作用时内部会产生银纹,当银纹延伸到MMT/OMMT时,其优异的机械性能可以有效阻止银纹继续扩展。此时,需要继续增加外力,银纹才能进一步扩展,并引起PVB薄膜的断裂,从而有效提高PVB基纳米复合材料的力学强度。此外,经过有机改性处理的MMT与PVB有着很好的相容性,能够在PVB中均匀分散,成为有利于应力载荷传递和分散的“桥梁”,同时阻碍PVB分子链的运动伸展,因此增强效果比纯MMT好。

2.3.2 PVB/OMMT 复合材料的光学性能

光学性能是PVB薄膜应用的重要指标之一,为了研究PVB/OMMT复合薄膜在可见光区的透过率以及紫外屏蔽作用,采用紫外-可见分光光度计对复合薄膜进行了测试。如图12(a)中所示,纯PVB薄膜在可见光区域保持着较高的透过率,而在紫外光区域有一定的屏蔽吸收作用,满足产

品的使用标准。当掺杂MMT/OMMT后,发现相较于纯PVB薄膜,复合薄膜在紫外以及可见光区域的透过率均有不同的下降程度^[31],并且随着MMT/OMMT含量的增加,对复合薄膜透过率影响越大。从图12中可以观察到未经处理的MMT对PVB薄膜透光率影响较小。这是因为首先蒙脱土是无机填料,不含吸光基团;其次,蒙脱土片层厚度为纳米级别,与可见光波长接近,因此对光的吸收以及阻碍作用较小。之所以仍具有一定的影响是因为蒙脱土片层内含有大量亲水性无机离子以及层间水,与PVB基体相容性极差,同时其自身具有一定的相互作用,因此容易在PVB基体中形成尺寸较大的团聚体,当尺寸远大于可见光波长时就会导致部分光发生散射现象,从而引起透光率的下降。如图12(b)~12(d)所示,有机OMMT对复合薄膜透光率的影响明显变大。这归因于离子表面活性剂的引入可以增加MMT的层间距,改善其在PVB基体中的分散性,这意味着MMT片层的数量级增加。虽然单片层对光的散射程度较低,但MMT-聚合物基体的巨大界面总

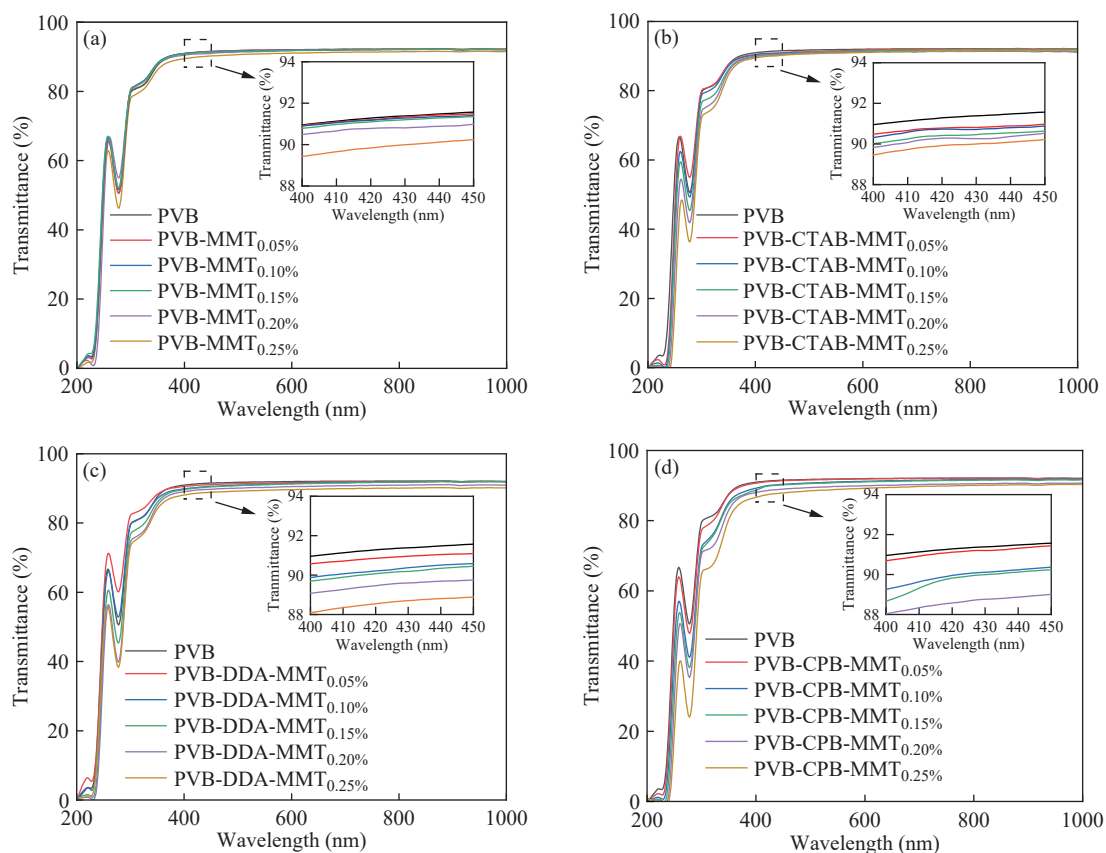


图 12 PVB/OMMT 复合薄膜的透过率曲线:(a) PVB-MMT, (b) PVB-CTAB-MMT, (c) PVB-DDA-MMT, (d) PVB-CPB-MMT
Figure 12 Transmittance curves of PVB/OMMT composite films: (a) PVB-MMT, (b) PVB-CTAB-MMT, (c) PVB-DDA-MMT, (d) PVB-CPB-MMT

面积导致光的散射概率大大增加,严重影响了光的透过率。与此同时,改性剂覆盖在MMT片层的表面会增大界面层厚度,并且改性剂自身的折射率与PVB基体不匹配,从而导致光的散射现象,引起光透过率的下降。而测试中发现DDA-MMT比CTAB-MMT对PVB复合薄膜的影响略大,这是因为DDA的分子链较大,很难插入MMT片层,而更多地缠绕附着在MMT的片层表面,增大了空间体积。CPB具有最强的光屏蔽作用,这是因为CPB-MMT的层间距最大。此外,CPB中含有一COO⁻和—CO—NH—等含有 π 键的不饱和基团,对紫外光的吸收较强,这些 π 键还可能形成了共轭体系,从而增强了OMMT的吸光能力。因此,CPB具有最好的紫外光屏蔽作用,同时经测试,PVB复合薄膜的可见光透过率保持在88%以上,其在汽车用夹层玻璃领域有很大的应用潜力。

此外,雾度是衡量PVB薄膜内部结构有序性和纯净度的重要指标。低雾度表明PVB薄膜内部杂质少、结构均匀、几乎不结晶,光线通过时散射程度小,确保了安全玻璃的质量与人的视野清晰度。如图13所示,纯PVB薄膜具有较低的雾度,表面光泽度高,这是因为其内部结构有序、纯净,几乎不结晶,杂质较少,光线在穿过材料时能够最大程度地保持直线传播,从而减少散射现象的发生。然而,MMT/OMMT的掺入会使PVB复合薄膜的雾度有所升高,且这一趋势随着改性填料含量的增加变得更加明显。这是因为无机填料的折射率往往不同于PVB,当光线穿过PVB与填料颗粒的界面时,由于折射率差异,光线会发生多次折

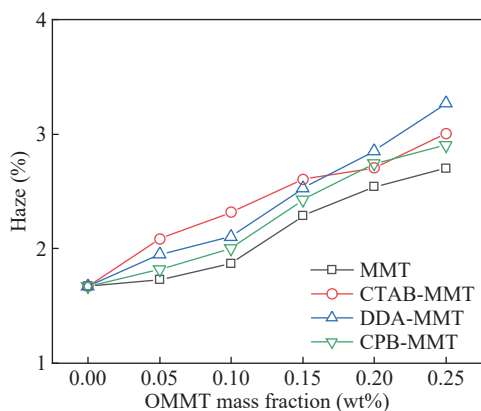


图13 PVB/OMMT复合薄膜的雾度曲线

Figure 13 Haze curves of PVB/OMMT composite films

射和反射,形成散射,造成材料雾度的提升。但是,由于MMT的纳米级尺寸远小于可见光波长,当添加含量较少时可以在PVB基体中良好分散,因此低含量的MMT对PVB复合薄膜的雾度影响较小。

2.3.3 PVB/OMMT复合材料的体积电阻率分析

PVB树脂具有高绝缘性,常作为光伏封装膜使用。为了探究MMT/OMMT的加入对PVB体积电阻率的影响,使用体积电阻仪对PVB/OMMT复合薄膜进行测试表征。如图14所示,当加入MMT/OMMT后,复合薄膜的体积电阻率呈现先增大后减小的趋势。这是因为蒙脱土本身具有高绝缘性,引入纳米复合材料后使其内部存在多个界面区域,由于物理化学作用导致陷阱能级加深,密度变大,吸附载流子的能力变强,引起载流子的迁移率下降,从而使体积电阻率增大^[38]。但是随着MMT/OMMT含量的进一步提高,会在PVB复合材料中发生团聚现象,从而导致深陷阱密度下降,吸附载流子的能力被削弱,载流子的迁移率会逐渐回升,复合材料的体积电阻率随之逐步下降。从图14中可以观察到,相比于MMT,在相同比例下,OMMT的体积电阻率相对较低。这是因为经过离子表面活性剂的改性修饰后,MMT的表面缺陷有所降低,从而引起陷阱能级降低,载流子的迁移率增大,体积电阻率随之下降。纯MMT的最佳添加比例为0.15%,而DDA、CTAB和CPB改性的MMT在添加量分别为0.05 wt%、0.10 wt%、0.15 wt%时复合材料的体积电阻率最大,继续增加添加比例反而会引起体积电阻率的下降,从而

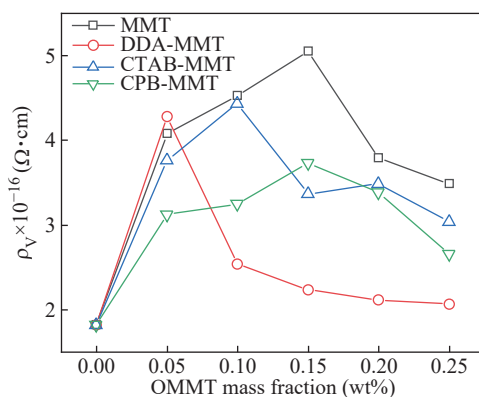


图14 PVB及其复合薄膜的体积电阻率曲线

Figure 14 Volume resistivity curves of PVB and its composite films

导致复合材料整体性能降低。

3 结论

采用3种离子表面活性剂对MMT进行有机改性,然后通过原位复合法制备了一系列PVB/OMMT复合材料。通过一系列表征测试探究了复合材料的结构形貌以及力学、光学和体积电阻率性能,并根据上述表征分析了OMMT增强PVB的反应机理。FTIR、XRD和EDS表征证明,成功引入表面活性剂合成了OMMT,并且XRD表征证明了活性剂的引入能够增大MMT的层间距,减少其团聚的可能性。水接触角测试表明表面活性剂的修饰成功降低了MMT的极性,提高了其疏水性,增强了其与PVB基体的相容性。经过椰油酰胺丙基甜菜碱修饰的MMT(CPB-MMT)在PVB基体中分散性最好,在满足PVB日常使用透明性的前提下明显提高了PVB薄膜的力学强度,并能够有效地吸收紫外线,提高PVB复合薄膜的紫外线防护性能。当PVB/OMMT复合材料受到外力拉伸时,PVB能够通过界面相互作用将应力有效传递给OMMT片层,使其耗散大部分能量,从而提高PVB薄膜的力学强度。经体积电阻率测试发现,3种OMMT中,经双十八烷基二甲基溴化铵修饰后的MMT(DDA-MMT)在较低含量(0.05 wt%)时明显增大了复合材料的体积电阻率,这是由于DDA-MMT的引入使复合材料的陷阱能级加深,提高了陷阱密度。但随着添加的DDA-MMT含量增加,体积电阻率反而降低,表明在此含量时无机填料发生了团聚。

参考文献

- Martín, M.; Centelles, X.; Solé, A.; Barreneche, C.; Fernández, A. I.; Cabeza, L. F. Polymeric interlayer materials for laminated glass: a review. *Constr. Build. Mater.*, **2020**, 230, 116897.
- Nikitakos, V.; Porfyrakis, A. D.; Beltsios, K.; Papaspyrides, C.; Bordignon, S.; Chierotti, M. R.; Nejrutti, S.; Bonomo, M.; Barolo, C.; Piovano, A.; Pfaendner, R.; Yecora, B.; Perez, A. An integrated characterization strategy on board for recycling of poly(vinyl butyral) (PVB) from laminated glass wastes. *Polymers*, **2024**, 16(1), 10.
- Yu, L. J.; Zhao, H. M.; Lin, Y. C.; Jing, M. Y.; Wang, S. W. Sound insulation enhancement of PVB/PVDF film by adding LiCl. *Polymer*, **2023**, 288, 126479.
- Cai, L.; Zhang, Y. Q.; Wei, X. R.; Shi, J.; Zhang, Y. N.; Zhang, Y. S.; Wang, X. Study on the effect of different sandwich materials on the impact resistance of laminated glass. *Constr. Build. Mater.*, **2022**, 360, 129603.
- Elzière, P.; Fourton, P.; Demassieux, Q.; Chennevière, A.; Dalle-Ferrier, C.; Creton, C.; Ciccotti, M.; Barthel, E. Supramolecular structure for large strain dissipation and outstanding impact resistance in polyvinylbutyral. *Macromolecules*, **2019**, 52(20), 7821–7830.
- Mu, Y. Q.; Liu, Y. P.; Yang, X. H.; Yao, Z. Y.; Zhen, Z. L.; Xue, J. Q.; Wei, Y.; Niu, K. M. Preparation and characterization of PVB/Cs₂WO₃/SiO₂(aerogel) nanocomposites for laminated glass with high visible light transmission and excellent thermal insulation. *J. Mater. Sci.*, **2024**, 59(15), 6322–6333.
- Zhan, S. Q.; Bo, Y. Y.; Liu, H. Y.; Yuan, R. Z.; Ding, W. H.; Zhang, Y. T.; Zhang, D. X.; Wang, S. W.; Zhang, M. Y. High-strength polyurethane composite film reinforced by cellulose nanocrystals. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(3), 1763–1771.
- Lassoued, M.; Crispino, F.; Loranger, É. Making security glazing from modified TEMPO oxidized nanofibers and poly vinylbutyral. *Cellulose*, **2021**, 28(5), 3017–3027.
- Wang, R. Z.; Li, H. J.; Ge, G. X.; Dai, N.; Rao, J. S.; Ran, H. D.; Zhang, Y. X. Montmorillonite-based two-dimensional nanocomposites: Preparation and applications. *Molecules*, **2021**, 26(9), 2521.
- Wang, W.; Wu, L. M.; Chang, L.; Yang, W. S.; Si, L.; Nan, H. Y.; Peng, W. J.; Cao, Y. J. Functionality developments in montmorillonite nanosheet: Properties, preparation, and applications. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 499, 156186.
- 汪云逸, 邹楚文, 尹冉, 尤政通, 王海刚. 壳聚糖增强纳米纤维素-蒙脱土复合膜的结构与性能. *复合材料学报*, **2024**, 41(8), 4299–4309.
- Hu, Y. J.; Zhuo, H.; Chen, Z. H.; Peng, X. W.; Zhong, L. X.; Sun, R. C. Metal coordination assists fabrication of multifunctional aerogel. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, 71, 67–74.
- 刘博, 冀贤, 王春雨, 宫花, 孙璐, 康付如. 有机改性蒙脱土/硼酸锌/硅橡胶泡沫复合材料制备及阻燃抑烟性能. *高分子材料科学与工程*, **2024**, 40(5), 56–66.
- 张永盛, 姜立聪, 李纯志, 龙义强, 肖乐勤, 周伟良. 蒙脱土改性酚醛树脂微球制备及其协效阻燃聚丙烯. *工程塑料应用*, **2024**, 52(1), 132–137.
- Tu, Z.; Ou, H. X.; Ran, Y. N.; Xue, H. L.; Zhu, F. Chitosan-based biopolyelectrolyte complexes intercalated montmorillonite: a strategy for green

- flame retardant and mechanical reinforcement of polypropylene composites. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 277, 134316.
- 16 Yin, S. H.; Ren, X. L.; Zheng, R. Z.; Li, Y. X.; Zhao, J. P.; Xie, D. L.; Mei, Y. Improving fire safety and mechanical properties of waterborne polyurethane by montmorillonite-passivated black phosphorus. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 464, 142683.
- 17 Yu, Q. X.; Bei, R. X.; Liu, J. H.; He, Y. W.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Xu, J. R.; Zhang, Y. Bioinspired polyimide film with fire retardant and gas barrier properties by gravity-induced deposition of montmorillonite. *Aggregate*, **2023**, 4(6), e392.
- 18 王春雨. 不同改性蒙脱土的制备及其对尼龙6结构与性能的影响研究. 硕士学位论文, 北京: 北京化工大学, **2024**.
- 19 Hechelski, M.; Ghinet, A.; Louvel, B.; Dufrenoy, P.; Rigo, B.; Daïch, A.; Waterlot, C. From conventional lewis acids to heterogeneous montmorillonite K10: Eco-friendly plant-based catalysts used as green Lewis acids. *ChemSusChem*, **2018**, 11(8), 1249–1277.
- 20 张照曦, 钟梅, 李建, 亚力昆江·吐尔逊. 改性蒙脱土对新疆和丰煤热解行为的影响. *化工学报*, **2022**, 73(1), 402–410.
- 21 Melouki, A.; Terchi, S.; Ouali, D.; Bounab, A. Preparation of new copolymer (polystyrene/TMSPM grafted on DDA-fractionated algerian montmorillonite) hybrid organoclay by radical copolymerization: structural study, thermal stability and hydrophobicity area. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2022**, 147(10), 5637–5648.
- 22 Tong, Y. M.; Zhang, H. Y.; Li, X. Y.; Jia, Q. Q. Experimental study on sodium modification and purification of GMZ bentonite. *Constr. Build. Mater.*, **2023**, 367, 130060.
- 23 Liu, H. Y.; Guo, C. X.; Cui, Y. N.; Yin, J. M.; Li, S. M. Experimental and modeling investigation of organic modified montmorillonite with octyl quaternary ammonium salt. *Sci. Rep.*, **2022**, 12(1), 14305.
- 24 Arabmofrad, S.; Lazzara, G.; Miller, R.; Jafari, S. M. Surface modification of bentonite and montmorillonite as novel nano-adsorbents for the removal of phenols, heavy metals and drug residues. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2024**, 334, 103334.
- 25 Yang, W. H.; Zhang, Z. H.; Yang, X. L.; Jia, X. F.; Jiang, Y. X. Characteristics and microscopic mechanisms of smoke emissions of OMMT/SBS-modified asphalt. *Environ. Int.*, **2025**, 195, 109192.
- 26 田琴, 刘美, 谢本亮, 黄伟江, 王奎, 涂春云, 杨春林, 周章渝. 不同凝聚态季磷盐改性蒙脱土对PP性能的影响. *工程塑料应用*, **2023**, 51(11), 143–148.
- 27 刘正江, 郭沙沙, 张云婷, 马惠言, 高晓平. 复合改性蒙脱土在污水处理中的应用研究进展. *精细化工*, **2022**, 39(5), 873–881.
- 28 吕若昀, 田瑶, 张杰, 彭亚, 唐逸铭, 余鹏. 有机改性蒙脱土对聚乳酸-聚丁二酸丁二醇酯合金的增容效应. *复合材料学报*, **2022**, 39(12), 5973–5983.
- 29 Bhatti, U. H.; Sultan, H.; Min, G. H.; Nam, S. C.; Baek, I. H. Ion-exchanged montmorillonite as simple and effective catalysts for efficient CO₂ capture. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 413, 127476.
- 30 岳瑞恒. 氧化石墨烯改性PVB复合薄膜研究. 硕士学位论文, 郑州: 郑州大学, **2022**.
- 31 阮文科, 谢木标, 彭兰贞, 刘灿群. 纳米TiO₂掺杂LaB₆改性PVB树脂的薄膜制备及性能. *电镀与涂饰*, **2020**, 39(12), 795–800.
- 32 熊值, 陈绪煌, 余鹏, 付伟, 赖昂, 宋晓. 超声波振动制备有机改性蒙脱土. *工程塑料应用*, **2021**, 49(5), 131–136.
- 33 Zhu, Y. Y.; Cui, Y. M.; Peng, Y. M.; Dai, R.; Chen, H.; Wang, Y. Q. Preparation of CTAB intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2023**, 658, 130705.
- 34 Sarkar, M.; Dana, K. Intercalation of montmorillonite with dialkylammonium cationic surfactants. *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1256, 132468.
- 35 Lazorenko, G.; Kasprzhitskii, A.; Yavna, V. Synthesis and structural characterization of betaine- and imidazoline-based organoclays. *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 692, 264–270.
- 36 Alekseeva, O.; Noskov, A.; Grishina, E.; Ramenskaya, L.; Kudryakova, N.; Ivanov, V.; Agafonov, A. Structural and thermal properties of montmorillonite/ionic liquid composites. *Materials*, **2019**, 12(16), 2578.
- 37 Lazorenko, G.; Kasprzhitskii, A.; Yavna, V. Comparative study of the hydrophobicity of organo-montmorillonite modified with cationic, amphoteric and nonionic surfactants. *Minerals*, **2020**, 10(9), 732.
- 38 Wang, Y. F.; Li, Z. Z.; Wu, C.; Cao, Y. High-temperature dielectric polymer nanocomposites with interposed montmorillonite nanosheets. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 401, 126093.