

И. В. Долбин, Г. В. Козлов, С. Н. Русанова,
Г. Е. Заиков

ОГНЕСТОЙКОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА

Ключевые слова: огнестойкость, наноккомпозиты, анализ, структура, полимер, органоглина.

Структурный анализ огнестойкости наноккомпозитов полимер/органоглина выполнен в рамках перколяционной и мультифрактальной моделей. Показана возможность прогнозирования характеристик огнестойкости на основе указанного подхода.

Keywords: fire resistance, nanocomposites, analysis, structure, polymer, organic clay.

The structural analysis of fire resistance of nanocomposites polymer / organic clay is executed within percolation and multifractal models. Possibility of forecasting of characteristics of fire resistance on the basis of the specified approach is shown.

Введение

В настоящее время полимерные материалы широко используются в качестве облицовочных и теплоизоляционных покрытий в зданиях разного назначения, в том числе и общественных, что предъявляет повышенные требования к их воспламеняемости и горючести в целях обеспечения безопасности. Как известно [1, 2], введение в полимеры органоглины, т.е., формирование наноккомпозитов полимер/органоглина, существенно улучшает указанные выше свойства. В настоящее время существует ряд концепций, разработанных для описания этого эффекта [1]. Однако, указанные концепции, если и учитывают структуру наноккомпозитов и ее влияние на огнестойкость этих наноматериалов, то только на чисто качественном уровне. В настоящей работе для количественного описания исследуемых эффектов будут использованы перколяционная и мультифрактальная модели, разработанные для описания структуры и процессов газопереноса наноккомпозитов полимер/органоглина.

Экспериментальная часть

Для получения соотношений структура – характеристики огнестойкости использованы данные для наноккомпозитов полимер/органоглина на основе полиамида-6 (ПА-6), полиамида-12 (ПА-12), полистирола (ПС) и полипропилена (ПП), которые приведены в таблице 1. В качестве характеристики огнестойкости указанных наноматериалов использована максимальная скорость тепловыделения $\dot{Q}_{\max}$, измеренная на кон-калориметре согласно стандартам ASTM 1354-92 и ISO/DIS 13927 [2], значения которой также приведены в таблице 1.

Результаты и обсуждение

Авторы [2] рассмотрели некоторые аспекты влияния структуры нанонаполнителя (органоглины) на огнестойкость наноккомпозитов. Во-первых, наноккомпозит с эсфолированной органоглиной обладает более высокой огнестойкостью, чем с интеркалированной. Во-вторых, огнестойкость наноккомпозитов полимер/органоглина выше, чем соответствующих микрокомпозитов при одинаковых массовых содержаниях органоглины W_n . И, в-третьих,

увеличение W_n приводит к повышению огнестойкости одного и того же наноккомпозита.

Эти качественные эффекты могут быть описаны количественно в рамках перколяционной модели усиления и процессов газопереноса для наноккомпозитов полимер/органоглина [3, 4]. Предполагается, что барьерный эффект распространению огня создают две структурные компоненты: собственно органоглина и плотноупакованные межфазные области на ее поверхности с относительными объемными долями φ_n и φ_{mf} , соответственно.

Таблица 1 - Характеристики наноккомпозитов полимер/органоглина

Матричный полимер	W_n , мас. %	Тип органоглины	$\dot{Q}_{\max}$, кВт/м ²	φ_n	$\varphi_n + \varphi_{mf}$
ПА-6	2	эсфолированная	686	0,030	0,087
	5	эсфолированная	378	0,075	0,218
ПА-12	2	эсфолированная	1060	0,030	0,087
ПС	3	интеркалированная	1186	0,045	0,088
	3	эсфолированная	567	0,045	0,131
ПП	2	интеркалированная	450	0,030	0,176

Иначе говоря, предполагается, что величина $\dot{Q}_{\max}$ должна быть убывающей функцией суммы $(\varphi_n + \varphi_{mf})$. Для проверки этого предположения оценим значения φ_n и φ_{mf} . Величина φ_n определяется согласно хорошо известному уравнению [5]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (1)$$

где ρ_n – плотность нанонаполнителя, оцениваемая следующим образом [4]:

$$\rho_n = 0,188(D_q)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3. \quad (2)$$

где D_q – диаметр наночастицы, который дается в нанометрах. Для органоглины в качестве D_q принимается среднее арифметическое трех основных размеров ее пластины.

Далее можно рассчитать сумму $(\varphi_n + \varphi_{mf})$ согласно уравнениям [4]:

$$\varphi_n + \varphi_{mf} = 1955 \varphi_n b_\alpha, \quad (3)$$

для интеркалированной органоглины и

$$\varphi_n + \varphi_{mf} = 2,191 \varphi_n b_\alpha, \quad (4)$$

для эсфолиированной, где b_α - параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии полимерная матрица – нанонаполнитель.

Для дальнейших расчетов в качестве первого приближения было принято $b_\alpha = 1$, что соответствует совершенной адгезии по Кернеру [4]. На рис. 1 приведена зависимость максимальной скорости тепловыделения $\vartheta_{\max}$ от суммы относительного объемного содержания нанонаполнителя (органоглины) и межфазных областей $(\varphi_n + \varphi_{mf})$, рассчитанной согласно уравнениям (3) и (4) для интеркалированной и эсфолиированной органоглины, соответственно. Как можно видеть, все данные ложатся на одну кривую, которая экстраполируется к $\vartheta_{\max} \approx 1450$ кВт/м² при $(\varphi_n + \varphi_{mf}) = 0$, т.е., для ненаполненного полимера. Эта величина $\vartheta_{\max}$ соответствует среднему значению указанного параметра для четырех матричных полимеров, упомянутых выше. Единственным существенным отклонением от полученной кривой являются данные для нанокompозита на основе ПП. Это отклонение может быть обусловлено условием $b_\alpha = 1$ для всех рассмотренных нанокompозитов. Оценить величину b_α более точно можно с помощью следующего перколяционного соотношения [4]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + b_\alpha \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (5)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, отношение которых дает степень усиления нанокompозита.

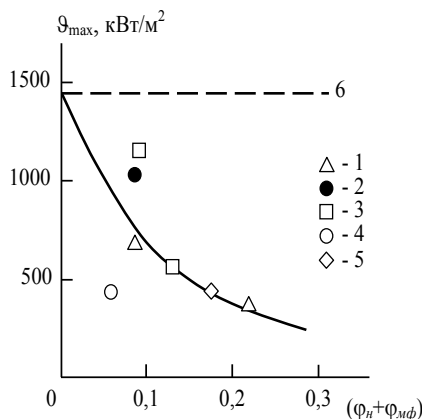


Рис. 1 - Зависимость максимальной скорости тепловыделения $\vartheta_{\max}$ от суммы $(\varphi_n + \varphi_{mf})$ для нанокompозитов на основе ПА-6 (1), ПА-12 (2), ПС (3) и ПП при $b_\alpha = 1,0$ (4) и $b_\alpha = 2,87$ (5). 6 - средняя величина $\vartheta_{\max}$ для четырех матричных полимеров

Для расчета b_α согласно уравнению (5) использованы данные работы [6] для четырех серий нанокompозитов ПП/Na⁺-монтмориллонит, что дает среднюю величину $b_\alpha \approx 2,87$. Применение этого значения b_α в уравнении (3) продемонстрировало, что в этом слу-

чае данные для рассматриваемого нанокompозита ложатся на общую кривую $\vartheta_{\max}(\varphi_n + \varphi_{mf})$ (рис. 1).

Следовательно, данные рис. 1 предполагают, что нанонаполнитель совместно с плотноупакованными межфазными областями создает барьерный эффект, повышающий огнестойкость нанокompозита по сравнению с матричным полимером. Рассмотрим физический смысл указанного эффекта. Расчет фундаментального параметра максимальной скорости тепловыделения $\vartheta_{\max}$, основан на принципе поглощения кислорода. Согласно этому принципу, теплота, выделяющаяся при горении материала, пропорциональна количеству кислорода, требующегося для его сгорания [2]. Исходя из этого принципа, величина $\vartheta_{\max}$ должна быть связана с характеристиками процесса газопереноса для полимерных нанокompозитов. Уменьшение коэффициента газопроницаемости нанокompозита P_n по сравнению с аналогичным параметром матричного полимера P_m в рамках мультифрактальной модели дается следующим образом [3]:

$$\frac{P_n}{P_m} = \left(\frac{\alpha_{am,n}}{\alpha_{am,m}} \right)^{d_m}, \quad (6)$$

где $\alpha_{am,n}$ и $\alpha_{am,m}$ – относительные доли аморфной фазы для нанокompозита и матричного полимера, соответственно, d_m – диаметр молекулы газопенетранта (в нашем случае – O₂).

Далее можно оценить теоретические значения $\vartheta_{\max}(\vartheta_{\max}^T)$ согласно простой формуле:

$$\vartheta_{\max}^T = \vartheta_{\max}^{cp} \frac{P_n}{P_m}, \quad (7)$$

где $\vartheta_{\max}^{cp}$ – средняя величина максимальной скорости тепловыделения для базовых полимеров ($\vartheta_{\max}^{cp} \approx 1450$ кВт/м², рис. 1). Величины $\alpha_{am,m}$ приняты согласно данным [4], а значения $\alpha_{am,n}$ оценивались согласно уравнению [3]:

$$\alpha_{am,n} = \alpha_{am,m} - (\varphi_n + \varphi_{mf}). \quad (8)$$

На рис. 2 приведено сравнение величин $\vartheta_{\max}$ и

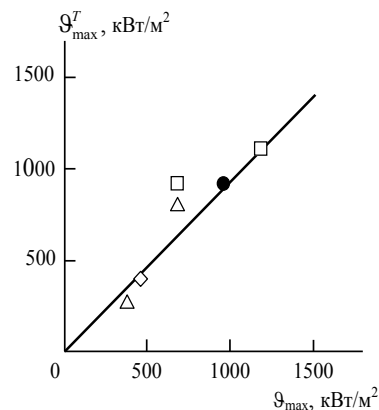


Рис. 2 - Сравнение экспериментальных $\vartheta_{\max}$ и рассчитанных согласно уравнению (7) $\vartheta_{\max}^T$ значений максимальной скорости тепловыделения. Обозначения те же, что и на рис. 1

$\vartheta_{\max}^T$ для исследуемых нанокомпозитов, из которого видно, что даже такая простейшая оценка дает хорошее соответствие этих параметров (среднее расхождение $\vartheta_{\max}$ и $\vartheta_{\max}^T$ менее 20 %).

Следовательно, предложенный подход позволяет осуществлять количественный структурный анализ огнестойкости нанокомпозитов полимер/органоглина.

Литература

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. // Высокомолекулярные соединения Б, 2005, т. 47, № 1, с. 104-120.
2. Ломакин С.М., Дубникова И.А., Березина С.М., Заиков Г.Е. // Высокомолекулярные соединения А, 2006, т. 48, № 1, с. 90-105.
3. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken, LAP LAMBERT Publishing GmbH, 2013, 318 p.
4. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009, 278 с.
5. Sheng N., Bouce M.C., Parks D.M. a.a. // Polymer, 2004, v. 45, № 2, p. 487-506.
6. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А. и др. // Высокомолекулярные соединения А, 2003, т. 45, № 11, с. 1885-1890.

© **И. В. Долбин** – соотр. Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова; **Г. В. Козлов** – соотр. Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова; **С. Н. Русанова** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **Г. Е. Заиков** – соотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН.