

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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов полимер/органоглина.

Экспериментальная часть Для получения соотношений структура – характеристики огнестойкости использованы данные для нанокомпозитов 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  $J_{max}$ , измеренная на конкалориметре 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 нанокомпозитов. Во-первых, нанокомпозит с эсфолиированной органоглиной обладает более высокой огнестойкостью, чем с интеркалированной. Во-вторых, огнестойкость нанокомпозитов 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 нанокомпозита. Эти качественные эффекты могут быть описаны количественно в рамках перколяционной модели усиления и процессов газопереноса для нанокомпозитов 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  $j_n$  и  $j_{mf}$ , соответственно.

Таблица 1 - Характеристики нанокомпозитов полимер/органоглина

Матричный полимер	$W_n$ , масс. %	Тип органоглины	$J_{max}$ , кВт/м <sup>2</sup>	$j_n$	$j_n + j_{mf}$
ПА-6	2	эсфолиированная	686	0,030	0,087
ПА-12	2	эсфолиированная	378	0,075	0,218
ПС	3	интеркалированная	1060	0,030	0,087
ПП	2	интеркалированная	450	0,045	0,088
	3	эсфолиированная	1186	0,045	0,088
	2	интеркалированная	567	0,045	0,131
	2	интеркалированная	450	0,030	0,176

Иначе говоря, предполагается, что величина  $J_{max}$  должна быть убывающей функцией суммы ( $j_n + j_{mf}$ ). Для проверки этого предположения оценим значения  $j_n$  и  $j_{mf}$ .

Величина  $j_n$  определяется согласно хорошо известному уравнению [5]: , (1) где  $\rho_n$  – плотность нанонаполнителя, оцениваемая следующим образом [4]: , кг/м<sup>3</sup>. (2) где  $D_n$  – диаметр наночастицы, который дается в нанометрах. Для органоглины в качестве  $D_n$  принимается среднее арифметическое трех основных размеров ее пластины. Далее можно рассчитать сумму  $(j_n + j_{mf})$  согласно уравнениям [4]: , (3) для интеркалированной органоглины и , (4) для эсфолиированной, где  $b_a$  – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии полимерная матрица – нанонаполнитель. Для дальнейших расчетов в качестве первого приближения было принято  $b_a = 1$ , что соответствует совершенной адгезии по Кернеру [4]. На рис. 1 приведена зависимость максимальной скорости тепловыделения  $J_{max}$  от суммы относительного объемного содержания нанонаполнителя (органоглины) и межфазных областей  $(j_n + j_{mf})$ , рассчитанной согласно уравнениям (3) и (4) для интеркалированной и эсфолиированной органоглины, соответственно. Как можно видеть, все данные ложатся на одну кривую, которая экстраполируется к  $J_{max} \gg 1450$  кВт/м<sup>2</sup> при  $(j_n + j_{mf}) = 0$ , т.е., для ненаполненного полимера. Эта величина  $J_{max}$  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  $b_a = 1$  для всех рассмотренных нанокompозитов. Оценить величину  $b_a$  более точно можно с помощью следующего перколяционного соотношения [4]: , (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  $J_{max}$  от суммы  $(j_n + j_{mf})$  для нанокompозитов на основе ПА-6 (1), ПА-12 (2), ПС (3) и ПП при  $b_a = 1,0$  (4) и  $b_a = 2,87$  (5).  $J_{max}$  – средняя величина  $J_{max}$  для четырех матричных полимеров. Для расчета  $b_a$  согласно уравнению (5) использованы данные работы [6] для четырех серий нанокompозитов ПП/Na+-монтмориллонит, что дает среднюю величину  $b_a \gg 2,87$ . Применение этого значения  $b_a$  в уравнении (3) продемонстрировало, что в этом случае данные для рассматриваемого нанокompозита ложатся на общую кривую  $J_{max}(j_n + j_{mf})$  (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  $J_{max}$ , 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  $J_{max}$  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]: , (6) где  $a_{ам,н}$  и  $a_{ам,м}$  – относительные доли аморфной фазы для нанокompозита и матричного полимера, соответственно,  $d_m$  – диаметр молекулы газа-пенетранта (в нашем случае –  $O_2$ ). Далее можно оценить теоретические значения  $J_{max}()$  согласно простой формуле: , (7) где  $\bar{v}$  – средняя величина максимальной скорости тепловыделения для базовых полимеров ( $\approx 1450$  кВт/м<sup>2</sup>, рис. 1). Величины  $a_{ам,м}$  приняты согласно данным [4], а значения  $a_{ам,н}$  оценивались согласно уравнению [3]: . (8) На рис. 2 приведено сравнение величин  $J_{max}$  и Рис. 2 - Сравнение экспериментальных  $J_{max}$  и рассчитанных согласно уравнению (7) значений максимальной скорости тепловыделения. Обозначения те же, что и на рис. 1 для исследуемых нанокompозитов, из которого видно, что даже такая простейшая оценка дает хорошее соответствие этих параметров (среднее расхождение  $J_{max}$  и менее 20 %). Следовательно, предложенный подход позволяет осуществлять количественный структурный анализ огнестойкости нанокompозитов полимер/органоглина.