

УДК 541.64:542.943

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

© 2005 г. С. М. Ломакин, Г. Е. Заиков

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Обобщены современные литературные данные по синтезу, исследованию, свойствам и возможным областям применения полимерных нанокомпозитов на основе силикатов слоистого типа. Одним из интереснейших свойств таких нанокомпозитов является их пониженная горючность. Предполагается, что этот эффект обусловлен способностью инициировать образование барьерного карбонизованного слоя на поверхности горящего полимерного нанокомпозита, что резко ограничивает процессы тепло- и массопереноса в зоне горения.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиты – это материалы, состоящие из полимерной матрицы с заданным распределением в ней усиливающих элементов: волокнистых, дисперсно-уплотненных или слоистых. Традиционные полимерные композиционные материалы состоят из двух или большего числа фаз с четкой межфазной границей, при этом фазы, как правило, имеют микронные и субмикронные размеры. Физико-механические свойства композитов зависят от структуры и характеристик межфазной границы. В основном физические свойства традиционных композитов не превосходят свойства составляющих их компонентов. По-другому ведут себя полимерные нанокомпозиты – материалы с нанометровым размером одной из фаз.

Известно, что химические и физические свойства чистых твердых веществ не зависят от их массы и размера частиц. Однако при переходе к наночастицам эти свойства меняются. Интерес к особому состоянию вещества в области размеров частиц 1–100 нм особенно вырос в последние 10–15 лет в связи с развитием нанотехнологий [1, 2].

Классический эффект Гиббса–Томсона связывает температуру плавления кристаллов с их размерами. Такой эффект обусловлен увеличением свободной энергии кристалла, поскольку при

E-mail: lomakin@sky.chph.ras.ru (Ломакин Сергей Модестович).

уменьшении его размера отношение площади поверхности к объемной доле кристалла становится значительным. Производные основного уравнения Гиббса–Томсона [3, 4] описывают зависимость понижения температуры плавления $T_{пл}$ для малых плоских, сферических и цилиндрических кристаллов [5–8].

Для цилиндрических кристаллов диаметра d

$$\Delta T_{пл}^{\infty} = T_{пл}^{\infty} - T_{пл}^d = 4\sigma_{тж} T_{пл}^{\infty} / (dq_{пл}\rho),$$

где $T_{пл}^{\infty}$ – температура плавления кристалла бесконечного размера, $T_{пл}^d$ – температура плавления кристаллов размера d , $\sigma_{тж}$ – удельная энергия Гиббса поверхности раздела фаз (твердая–жидкая), $q_{пл}$ – удельная теплота плавления, ρ – плотность твердой фазы.

Для сферических кристаллов радиуса r

$$\frac{T_{пл}^{\infty} - T_{пл}^r}{T_{пл}^{\infty}} = \frac{2\sigma}{rq_{пл}\rho}$$

Для плоских кристаллов толщины l

$$\frac{T_{пл}^{\infty} - T_{пл}^l}{T_{пл}^{\infty}} = \frac{2\sigma}{lq_{пл}\rho}$$

Согласно этим уравнениям, частички платины размером 50 нм должны плавиться не при 2045 К, а при температуре на 300 К меньше [2]. Такие

хрупкие вещества, как TiO_2 и CaF_2 , в виде наночастиц становятся пластичными, а температура плавления наноразмерных частиц золота может быть на сотни градусов ниже аналогичных макрочастиц [2].

Подобные резкие трансформации фундаментальных свойств веществ связаны с изменением соотношения поверхностных и объемных атомов индивидуальных частиц. Поверхность самого идеального кристалла может считаться большим двумерным или даже объемным дефектом, поверхностные атомы в общем случае находятся на более близких расстояниях друг от друга, чем атомы в объеме кристаллической решетки, и обладают повышенным запасом энергии. До определенного размера частиц доля таких атомов мала, поэтому их вкладом в общие характеристики вещества можно пренебречь. У наночастиц свойства поверхностных атомов становятся определяющими [1].

Известно, что наночастицы спекаются при более низких температурах, чем грубодисперсные. Однако уникальные свойства указанных веществ затрудняют их получение. Избыточная поверхностная энергия заставляет наночастицы слипаться друг с другом, агрегироваться и терять свои уникальные свойства. Поэтому одной из основных задач современной нанотехнологии является задача практического получения нанодисперсных материалов и композитов на их основе [2].

В настоящее время данная проблема с успехом решается на примере синтеза полимерных нанокомпозитов на основе слоистых силикатов; нанокомпозиты объединяют в себе такие химические, физические и механические свойства, которые не могут быть достигнуты при введении неорганических наполнителей с макро- или микроскопической структурой.

Полимерные нанокомпозиты на основе силикатов слоистого типа содержат молекулы полимера, внедренные в межслоевое пространство. Внедрение полимерных молекул, приводящее к “гибридам включения”, может проходить в ходе замены гидратированных молекул, находящихся в межслоевом пространстве, молекулами полимеров, содержащих функциональные группы. Нанодисперсное распределение в этом случае достигается путем предварительной модификации по-

верхности неорганического материала – слоистого силиката.

Наиболее широко используемым вариантом интеркалирования органических молекул (обычно алкиламмониевых солей) является замещение катионов, находящихся в межслоевом пространстве, с образованием органически модифицированного слоистого силиката (**ОМСС**). Алифатическая цепь ОМСС позволяет проводить интеркаляцию практически любых типов полимеров. Интеркаляция или деламинарирование полимер-силикатных гибридов зависит от того, сохраняется ламинарность силикатных слоев или происходит их деламинарирование с распределением монослоев в полимерной матрице.

В качестве основных методов создания нанокомпозитных полимер-слоистых силикатов (**ПСС**) используют полимеризацию *in situ*, реакцию в растворе полимера или в его расплаве [9].

Одно из самых ранних систематических исследований взаимодействия между алюмосиликатным слоистым минералом и макромолекулами относится к 1949 г., когда было описано поглощение ДНК монтмориллонитом (**ММТ**) [10]. Внедрение макромолекулы в межслоевое пространство подразумевалось даже в том случае, когда данный факт не подтверждался данными РСА. В 1960 г. Усков обнаружил, что ПММА выше температуры стеклования взаимодействует с монтмориллонитом, модифицированным октадециламмонием [11]. В 1961 г. Blumstein [12] при полимеризации винилового мономера *in situ* получил полимер, внедренный в межслоевое пространство монтмориллонита.

Двумя годами позже Greenland использовал систему поливиниловый спирт–монтмориллонит с целью доказательства того, что полимер может самостоятельно внедряться в межслоевое пространство из водного раствора [13]. В 1975 г. Tanihara и Nakagawa получили аналогичный результат при интеркаляции полиакриламида и полиэтиленоксида из водного раствора [14].

Несмотря на обширность проведенных исследований, первая производственная программа была реализована только в 1988 г. в Японии в Центральной научно-исследовательской лаборатории промышленного концерна “Toyota” [15]. Тогда методом предварительного внедрения ϵ -ка-

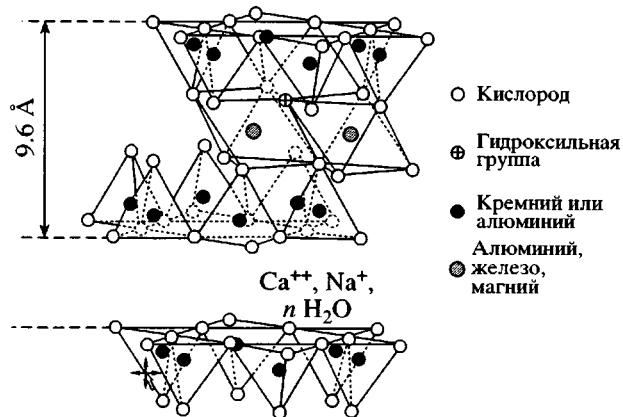


Рис. 1. Фрагмент структуры слоистого силиката (монтмориллонит) с характерными слоями тетраэдрического строения, содержащими кремний с включениями алюминия, а также распределенными тетраэдрическими включениями атомов алюминия, магния или железа.

пролактама в межслоевое пространство с последующей его полимеризацией *in situ* был синтезирован и изучен полимерный нанокомпозит на основе полиамида – найлон-6. Этот материал в настоящее время применяется концерном “Тойота” для изготовления деталей автомобильных двигателей, а также в производстве упаковочной пленки.

Хронология патентных публикаций, относящихся к получению полимерных нанокомпозитов на основе слоистых алюмосиликатов, берет начало с 1950 г.

– Получение армированных эластомеров с использованием органически модифицированной глины (“National Lead”). Pat. 2,531,396 USA, 1950.

– Композиция на основе органически модифицированной глины и полиолефинов. Приготовление концентратов нанокомпозитов в расплаве (“Union Oil Company”). Pat. 3,084,117 USA, 1963.

– *In situ* синтез нанокомпозита полиамида на основе слоистых силикатов (“Unitika”). Pat. 10,998 Japan, 1976.

– Композиция на основе полиамида и слоистых силикатов (“Toyota”). Pat. 4,739,007 USA, 1988.

– Получение нанокомпозитов из расплава с глиной, модифицированной вторичными и первичными аминами (“Allied Signal”). Pat. 5,747,560 USA, 1998.

Современное состояние исследований в области нанокомпозитов на основе слоистых силикатов достаточно полно отражено в обзорах Mülhaupt [16, 17], Giannelis [18], Lagaly [19], Frisch [20] и Gilman [9].

Нанокомпозиты ПСС были подробно изучены методами дифракционной рентгенографии, электронной микроскопии, ДСК, ЯМР [2, 18]. В основном публикуемые результаты по нанокомпозитам ПСС описывают их физико-химические характеристики, а также проявление ими специфических свойств в качестве материалов пониженной горючести [9].

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФИЛОСИЛИКАТОВ

Нанокомпозитные ПСС представляют собой гибрид органической (полимер) и неорганической фазы (силикат). Нанодисперсность нанокомпозита зависит от типа используемого силиката. Применяемые для этого силикаты принадлежат к семейству слоистых алюмосиликатов, также известных как филосиликаты (слюда, тальк, монтмориллонит, вермикулит, гекторит, сапонит и т.д.) [21, 22]. Их двухуровневая кристаллическая структура представляет чередование двух тетраэдрических слоев кремнезема, содержащих атомы металла (т.е. Mg в случае талька и Al – для слюды) и тетраэдрического слоя, сформированного соответствующим оксидом металла (рис. 1). Каждый слой находится на расстоянии от другого слоя, определяемом ван-дер-ваальсовыми силами, и образует межслоевое пространство или галерею. Галереи, как правило, содержат катионы, компенсирующие отрицательный заряд, сформированный изоморфной заменой атомов, образующих кристалл (Mg^{2+} на месте Al^{3+} в монтмориллоните или Li^+ вместо Mg^{2+} в гекторите). В основном это катионы гидратированных щелочных или щелочноземельных металлов.

Обычно длина связи $\text{Na}-\text{O}$, составляющая 2.1–2.2 Å, возрастает в галереях до 3.6 Å. Так как сила электростатического кулоновского взаимодействия обратно пропорциональна квадрату расстояния между зарядами, прочность связи между катионом и кислородом ослабевает на ~60%. Таким образом, частичный положительный заряд, сформированный на каждом катионе внутри галереи, делает его гидрофильным. Монтмориллонит, например, обладает значительной энергией гидратации. Благодаря этому в галереях может удерживаться большое количество молекул во-

ды, что в свою очередь позволяет нейтрализовать частичный заряд за счет ион-дипольного взаимодействия [22].

Органические молекулы или полимеры, которые содержат функциональные группы (карбоксильная, гидроксильная, сложноэфирная, альдегидная или кетогруппа), несущие частичный отрицательный заряд, могут замещать молекулы воды. В результате образуется органический/неорганический материал, называемый "интеркалированным гибридом", а метод получения, основанный на этом принципе, стал известен как ион-дипольный метод [23, 24]. Термин "интеркалирование" раньше ассоциировали исключительно с включением дополнительного дня в календарь високосного года (29 февраля). В химии этот термин с недавних пор применяют для описания процесса обратимого внедрения молекул в слоистую структуру системы без изменения ее ламинарности [25].

Впервые в истории человечества "интеркалированный гибрид" на основе глины и мочевины был получен при производстве раннего китайского фарфора [26].

Однако использование чистых силикатов ограничивает расширение класса интеркалированных полимеров. Данное препятствие можно обойти, используя в качестве альтернативы ОМСС. Это продукты замещения неорганических катионов в галереях органическими катионами, в основном ионами алкиламмония, как показано на рис. 2 [19]. Ориентация органических катионов алкиламмония (N^+R_4) в межслоевом пространстве различных слоистых силикатов определяется силами, действующими на них со стороны заряженных слоев и соседних катионов [27, 28]. Для уточнения характера взаимодействия адсорбированных органических катионов с поверхностью силикатных слоев активно использовали ИК-спектроскопию [27]. Например, ИК-спектр дециламмоний-вермикулита в области 400–3400 cm^{-1} помимо полос, свойственных чистому вермикулиту и соответствующих колебаниям дециламмония показал широкую полосу поглощений валентных колебаний NH_3 в области 3000–3200 cm^{-1} , свидетельствующую об образовании этой группой водородных связей с атомами кислорода силикатной группы [29]. ИК-исследования, проведенные для октиламмонийвермикулита [29], показали, что полоса деформации колеба-

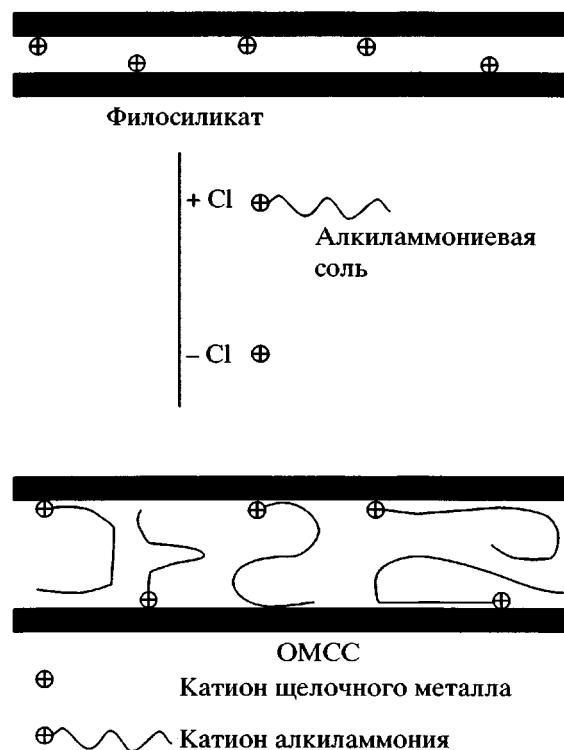


Рис. 2. Схема, представляющая процесс катион-обменной реакции между силикатом и алкиламмониевой солью.

ний группы N^+H_3 обнаруживает зависимость интенсивности от угла падения лучей, вызванную тем, что связь N–C в цепи катиона ориентирована перпендикулярно силикатным слоям. В образце, в котором помимо катиона были адсорбированы и нейтральные молекулы аминов, эта зависимость не проявлялась, из чего следует, что ориентация молекул не являлась строго упорядоченной. В целом расположение катионов сложной формы зависит от строения самого катиона [30]. Был проведен анализ рентгенограмм образцов вермикулита с катионами, имеющими сложную форму (образцы получали заменой в группе N^+H_3 атомов водорода на объемные группы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$); анализ показал, что величина межплоскостного расстояния не зависела ни от количества, ни от длины углеводородной цепи катионов [30]. Вследствие стерических затруднений сила электростатического взаимодействия органического катиона с анионной силикатной структурой уменьшается. Поэтому энергетически более выгодным для катионов является плоское расположение на кислородсодержащей поверхности силикатного слоя [30].

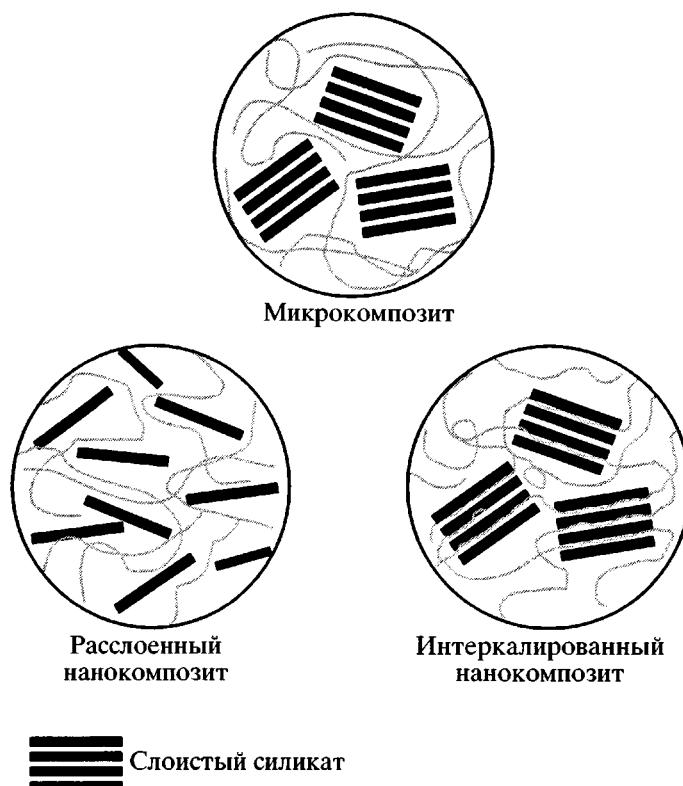


Рис. 3. Схематическое представление структуры композита, содержащего слоистый силикат.

Полученные таким методом модифицированные глины широко применяют в красителях, косметике и смазочных материалах, используемых при бурении скважин. Впервые монтмориллонит был модифицирован в начале 1950-х годов с образованием “оргanoфильных” галерей, что позволило провести интеркалирование полимера [23]. Последний удерживался в галереях алифатическими цепями, иммобилизованными на силикатной поверхности.

Таким образом, создание нанокомпозитов сводится к взаимодействию между полимером и неорганической фазой. В результате образуются материалы с уникальными свойствами, которыми не обладают обычные полимеры.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Различают два вида полимерных гибридов с нанодисперсным распределением слоистого силиката (рис. 3): интеркалированный гибрид; дела-минированный или расслоенный гибрид.

Для синтеза стереоспецифических полимеров раньше использовали полимеризацию мономеров в ограниченном пространстве. Молекулы мономера адсорбировались на матрице, содержащей тонкие межплоскостные пространства (каналы, каверны и т.п.); затем проводили полимеризацию. Синтезированный полимер называется интеркалированным, если находится между слоями, или окклюдированным, если расположен в кавернах. После этого растворением полимера или разрушением матрицы получают полимеры со стереоспецифической последовательностью, которую невозможно создать обычными методами. В качестве базовых компонентов при синтезе нанокомпозитов ПСС используются силикаты слоистого типа, как природные, так и модифицированные соответствующим мономером [31–46]. Этот процесс проиллюстрирует рис. 4а.

Интеркалирование полимера из раствора [47–53] является двустадийным процессом, в котором полимер замещает предварительно интеркалированный растворитель (рис. 4б). Для такого обмена, как и для любого процесса, протекающего самопроизвольно, необходимо, чтобы свободная энергия Гиббса была отрицатель-

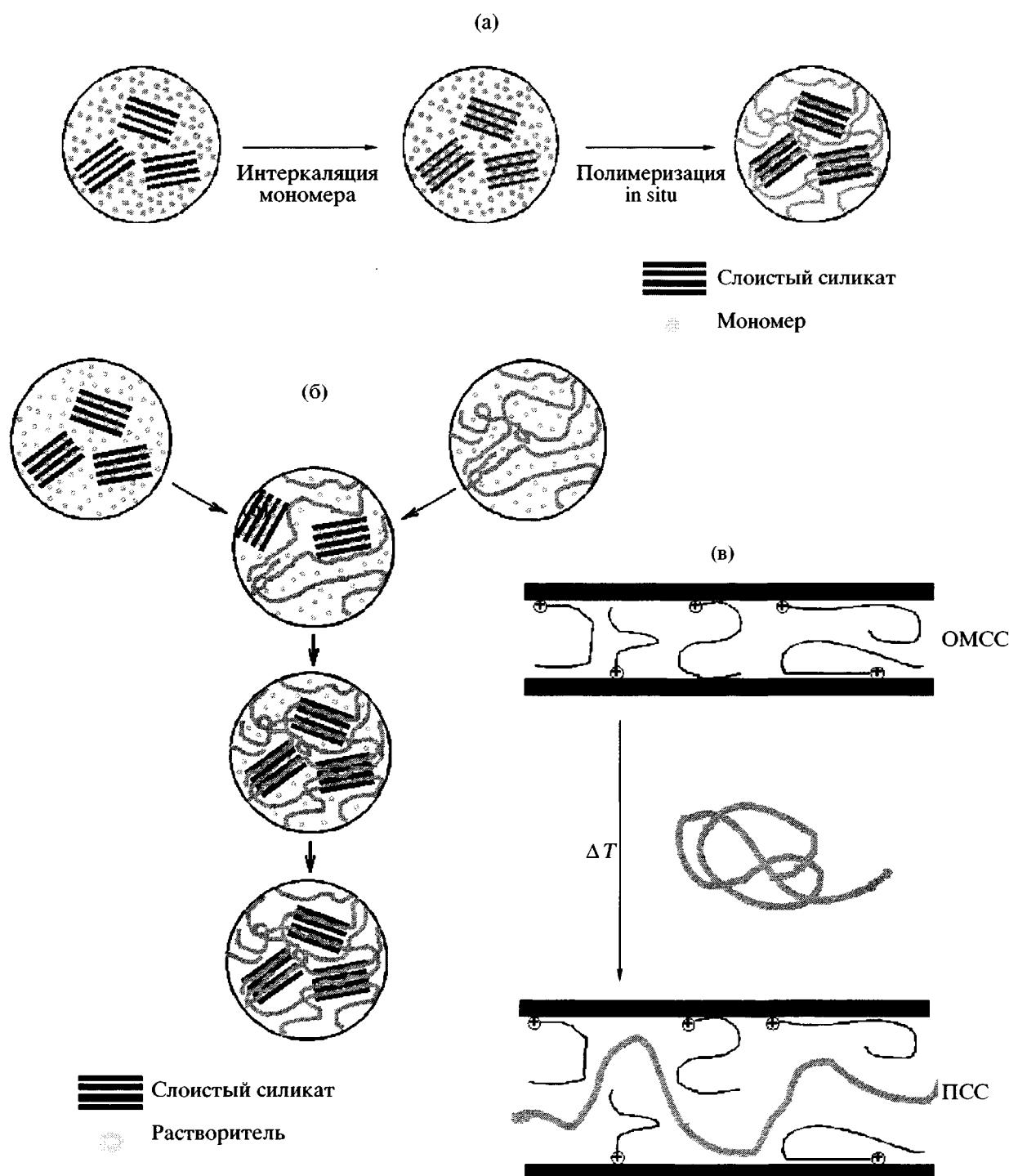


Рис. 4. Схематическое представление ПСС, полученных полимеризацией *in situ* (а), а также интеркаляцией из раствора (б) и расплава полимера (в).

ной. Предполагается, что уменьшение энтропии полимера напрямую связано с ограничением его подвижности и компенсируется за счет увеличения десорбции интеркалированных молекул растворителя [54].

Основным недостатком этих двух методов является проблема подбора подходящих растворителей. Было показано, что интеркаляция происходит только для некоторых пар полимер–растворитель или мономер–растворитель. Эти

методы не находят применения при производстве интеркалированных полимеров в связи с высокой стоимостью растворителей, необходимостью их регенерации и проблемами экологического характера.

Прямая интеркаляция полимеров из расплава – новый метод, не требующий растворителей [55–64]. Смесь полимера и слоистого силиката нагревают выше температуры стеклования в стационарных или в динамических условиях (при смещении). Модифицированные слоистые силикаты ускоряют процесс интеркаляции. Полимер из расплава проникает в галереи силиката, формируя интеркалированный или деламинированный гибрид в зависимости от степени проникновения (рис. 4в).

В данном случае уменьшение энтропии интеркалированного полимера уже невозможно объяснить десорбией молекул растворителя [54]. Vaia и Giannelis [59, 60] предположили, что процесс протекает за счет увеличения энтропии вследствие роста конформационной энергии алифатических цепей алкиламмониевых катионов и увеличения размера галерей, вызванных внедрением молекул полимера. Полузэмпирические вычисления показывают, что выигрыша в энтропии в процессе внедрения полимера вполне достаточно, чтобы он был изоэнтропийным [60].

Основной причиной спонтанности процесса является энталпия, как движущая сила процесса. Иными словами, отрицательное изменение энталпии происходит из-за увеличения энергии взаимодействия между полимером и силикатом. Это условие достигается образованием слабых связей, аналогичных водородным связям, диполь-дипольным и ван-дер-ваальсовым взаимодействиями [60]. Изменения в энталпии, связанные с указанными взаимодействиями, достаточно малы, поэтому если взаимодействие невелико, то преобладает расслаивание силиката, возникающее в результате увеличения энтропии [59, 60].

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В настоящее время в качестве основного способа исследования структуры нанокомпозитов используется метод РСА. На рис. 5 приведены дифрактограммы различных типов гибридов. Влия-

ние интеркалированного полимера на упорядоченность структуры силиката отражается на изменении интенсивности и формы основных спектральных линий, а степень упорядоченности – на амплитудном диапазоне. Из этого можно сделать вывод о компланарности алюмосиликатных слоев в полученном гибриде.

На рис. 6 изображены дифрактограммы, иллюстрирующие процесс интеркаляции ПС в структуру гекторита, модифицированного октадециламмонием. В этом случае интеркаляцию проводили в условиях нагревания полимер-силикатной системы под вакуумом при 160°C [55]. Из рисунка видно, что образуется два характерных пика $p\text{-}(001)$ и $p\text{-}(002)$ при значениях углов $2\theta = 4.15^\circ$ и 8.03° , которые соответствуют основному межслоевому расстоянию $d_{001} = 2.13$ нм. Динамическое нагревание системы приводит к их уменьшению, в дальнейшем образуются новые пики, характерные для интеркалированного гибрида.

Фактически гибрид характеризуется увеличением расстояния между слоями в процессе внедрения полимера. Основными углами отражения в интеркаляте являются $i\text{-}(001)$, $i\text{-}(002)$ и $i\text{-}(003)$, наблюдаемые при $2\theta = 2.85^\circ$, 5.66° и 8.07° , которые соответствуют $d_{001} = 3.13$ нм. Изменение интегральной интенсивности базовых пиков используют для доказательства интеркаляции силиката [55].

Возможности РСА, однако, не позволяют получить информацию относительно пространственного распределения силиката в полимерной матрице и форме гибрида, так как все данные являются усредненными. Кроме того, некоторые слоистые силикаты не имеют ярко выраженных базовых пиков, что затрудняет определение интенсивности и формы пиков при сравнении исходного и интеркалированного силиката. Надо отметить, что суждения об образовании гибридов нанокомпозитов, построенные исключительно на данных РСА, позволяют делать только приблизительные заключения относительно их строения. Для более глубокого рассмотрения этой задачи используются атомно-силовая микроскопия (АСМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [48–57]. Наибольшего распространения достиг метод ПЭМ, который позволяет полу-

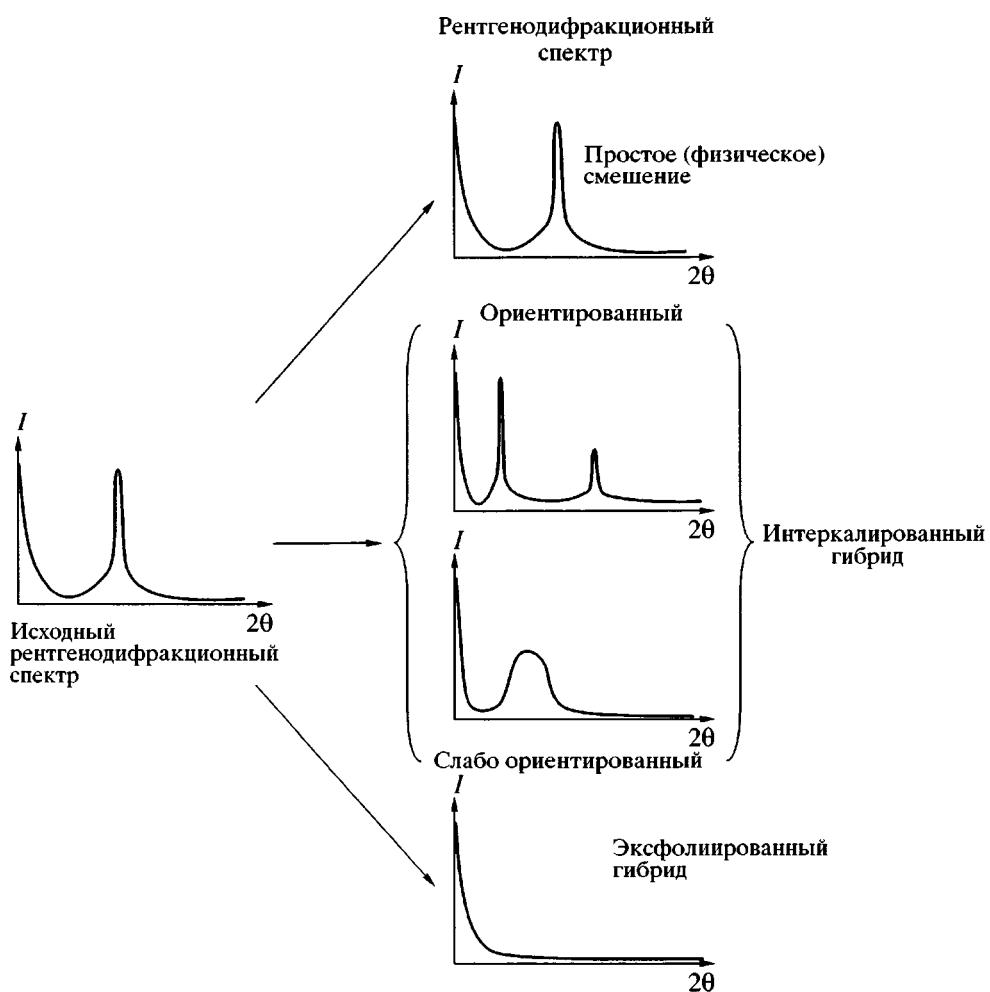


Рис. 5. Рентгенодифракционные спектры, иллюстрирующие большинство гибридных структур.

чить основные сведения о морфологии, расположении атомов, пространственном распределении фаз и структурных дефектах в рассматриваемых образцах полимерных нанокомпозитов.

РСА и ПЭМ можно расценивать как взаимодополняющие методы, поэтому их совместное использование дает возможность наиболее полно изучать нанокомпозиты. На рис. 7а представлена фотография ПЭМ нанокомпозита эпоксидной смолы на основе слюды, модифицированной N,N-додециламином в количестве 5 мас. %, свидетельствующая об интеркалированной структуре полученного нанокомпозита [58]. С другой стороны, ПЭМ-анализ, выполненный в работе [51], указывает на деламинированную структуру силиката в аналогичном гибридном ПС (рис. 7б). Дополнительную информацию об интеркалированном гибридном можно получить, используя метод ДСК [51].

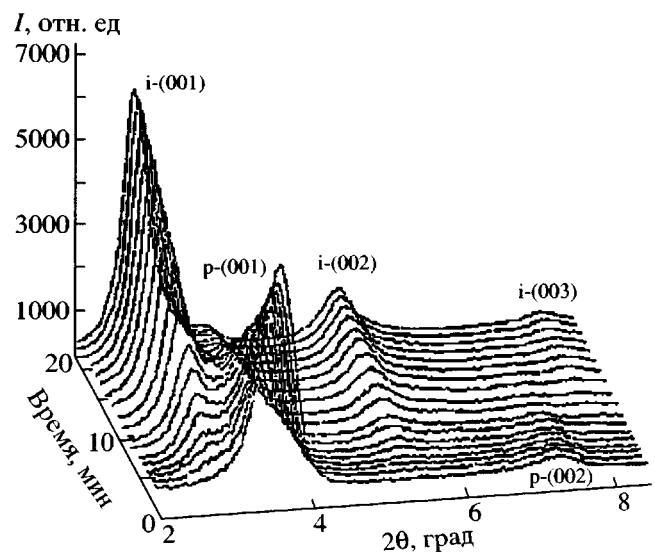


Рис. 6. Временная дифракционная рентгенограмма для ПСС, показывающая процесс интеркаляции ПС в структуру гекторита, модифицированного октадециламмонием [55].

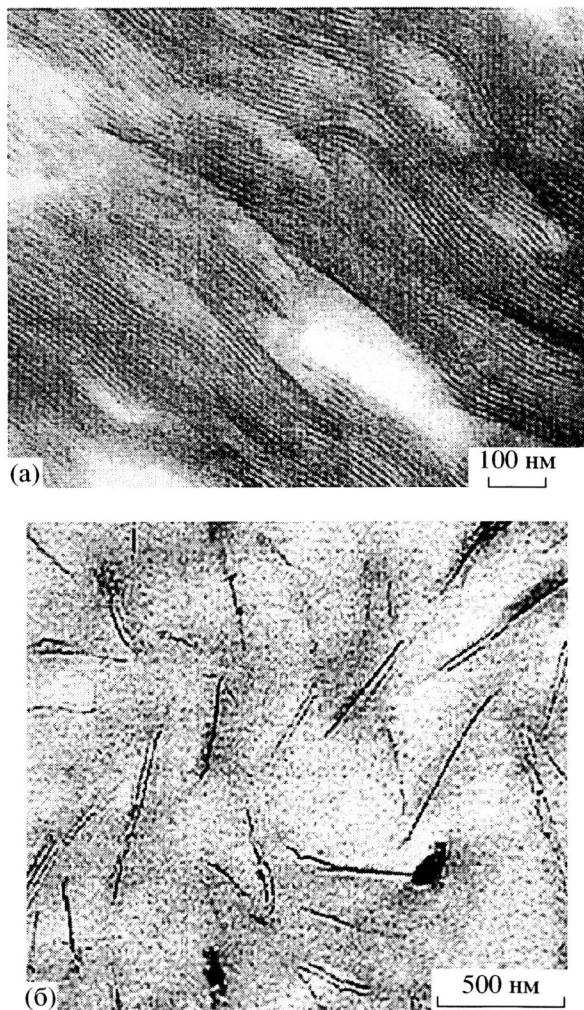


Рис. 7. Фотография ПЭМ эпоксидной смолы и слюды, модифицированной 5 мас. % N,N-диметилдодециламина [58] (а) и олигостиролом, содержащим концевые аммониевые группы [51] (б).

Ограничение подвижности интеркалированных полимерных цепей отражается в изменении их вращательной и поступательной подвижности. Аналогичная ситуация наблюдается в сетчатых полимерах, где ограничения в подвижности полимерных цепей приводят к увеличению температуры стеклования T_c . Это хорошо видно при анализе методом ДСК. На рис. 8 представлены данные ДСК для ПС, физической смеси ПС + ОМСС и нанокомпозита ПС–ОМСС [51].

На кривых ПС и ПС + ОМСС ясно виден характерный фазовый переход, соответствующий стеклованию полимера, который указывает на отсутствие взаимодействия между органической и неорганической фазами. Ограничение подвижности полимерной

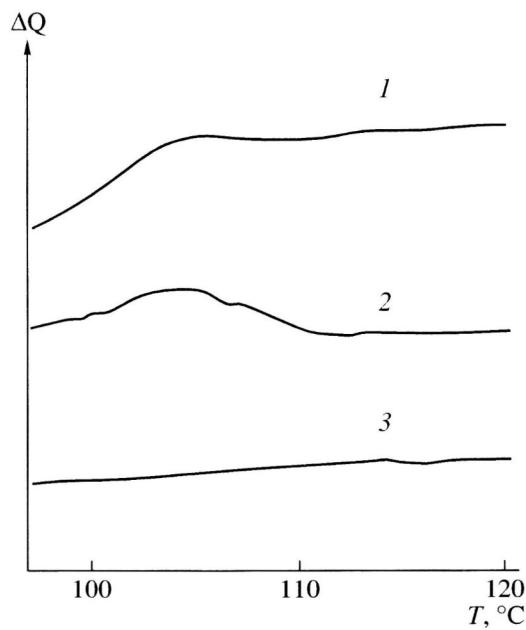


Рис. 8. ДСК чистого ПС (1), механической смеси ПС + ОМСС (2) и ПС, интеркалированного в ОМСС [51] (3).

фракции в нанокомпозите приводит к исчезновению характерного фазового перехода (рис. 8). Очевидно, что T_c нанокомпозита находится выше предельного значения температуры в реальном масштабе рисунка.

В дополнение к тому, что полученные результаты весьма интересны с научной точки зрения, увеличение T_c позволяет использовать нанокомпозиты при более высоких температурах по сравнению с первоначальным полимером и таким образом расширить область их применения.

Недавно было предложено использование метода твердофазной спектроскопии ЯМР ^{13}C для характеристики полученных нанокомпозитов [65]. При этом данные ЯМР, объединенные с данными РСА и ДСК, способствовали определению структурных различий между гибридами [65].

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Основные физико-механические свойства полимерных нанокомпозитов на основе полиамида впервые были изучены в Исследовательском центре промышленного концерна “Toyota” в Японии [37, 66]. В табл. 1 приведены свойства найлона-6 и его производного нанокомпозита, содержащего

Таблица 1. Свойства нейлона-6 и нанокомпозита нейлона-6 [24, 25]

Полимерный нанокомпозит	Модуль упругости, ГПа	Ударная прочность, МПа	Температура деформации, °C	Ударная вязкость, кДж/м ²	Водопоглощение, мас. %	Коэффициент термического расширения (x, y)
Нейлон-6	1.11	68.6	65	6.21	0.87	13×10^{-5}
Нанокомпозит на основе нейлона-6	1.87	97.2	152	6.06	0.51	6.3×10^{-5}

4.7 мас. % органически-модифицированного силиката (монтмориллонита). В дополнение к улучшению основных характеристик интересно отметить, что увеличение предела прочности и модуля упругости не сопровождается изменением ударной прочности материала, наблюдаемым в обычных наполненных полимерах. Кроме того, размеры неорганической фазы составляют порядка нескольких нанометров, что меньше длины волн видимой области спектра, и не влияют на прозрачность полимерного материала. Более важным фактором является температура деформации. Область применения нанокомпозитных полимерных материалов существенно расширяется благодаря повышению более чем в 2 раза температуры их деформации по сравнению с исходным нейлоном-6. Такие материалы с успехом применяют для изделий автомобильной промышленности, подверженных воздействию высокой температуры, в условиях которой обычный нейлон-6 размягчается и теряет свои механические свойства. Важными свойствами нанокомпозитов являются увеличение модуля упругости [32, 33, 39, 60], понижение коэффициента термического расширения [33], низкая газопроницаемость [33, 39], повышенная устойчивость к действию растворителей [52] и увеличение ионной проводимости [53, 67]. Широкий комплекс барьерных свойств полимерных нанокомпозитов, например повышенная диффузионная устойчивость к действию газов и жидкостей, делает возможным их применение для производства упаковочных пленок [52].

ГОРЮЧЕСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Актуальной проблемой современной химии полимеров является создание материалов пониженной горючести, а также разработка специфических замедлителей горения – антипиренов. При этом современные антипириены помимо высокой

эффективности действия должны проявлять хорошую совместимость с используемыми полимерами и отвечать требованиям экологической безопасности [68]. Недавно опубликованные результаты, относящиеся к нанокомпозитам, показывают, что их можно успешно применять для этой цели [69–71].

Необходимо отметить, что исследованиям, направленным на изучение горючести полимерных материалов, всегда предшествует изучение их термо- и термоокислительной деструкции. Ряд результатов, относящихся к термическому анализу полимерных нанокомпозитов на основе слоистых силикатов в динамических условиях нагревания, представлен в работах Gilman [72, 73]. Исследованные системы полимерных нанокомпозитов показали значительный рост термостабильности, определяемой по температурам, соответствующим началу разложения, 50%-ной потере массы и максимальной скорости потери массы, $dm/dT = \text{max}$, при условии, когда d^2m/dT^2 равно нулю. Так, например, для нанокомпозита ПММА на основе 10% монтмориллонита, согласно работе [74], температура начала разложения превысила на 80°C соответствующую температуру начала разложения исходного ПММА. Burnsied и Giannelis [55] сообщали об увеличении температуры 50%-ной потери массы при термодеструкции нанокомпозита полидиметилсилоксана, содержащего 10% модифицированной слюды, на 140°C по сравнению с исходным ПДМС. Аналогичные результаты были получены Lee и Giannelis для нанокомпозиций полиамидов [75].

Для оценки огнестойкости полимерных нанокомпозитов, согласно стандартам ASTM 1354-92 и ISO/DIS 13927 [76, 77], широко применяют универсальный кон-калориметрический метод исследования горючести материалов (рис. 9). Испытания образцов на кон-калориметре позволяют оценить такие важные параметры, как скорость тепловыделения, скорость потери массы, эффек-

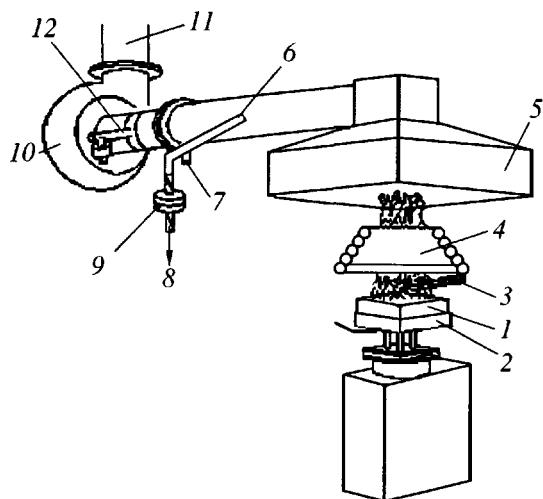


Рис. 9. Схема кон-калориметра: 1 – образец, 2 – держатель образца, 3 – поджиг, 4 – конический нагреватель, 5 – вытяжка, 6 – дымоотборник, 7 – газоотборник, 8 – контролируемый поток газов, 9 – дымовой фильтр, 10 – насос, 11 – измеритель температуры и давления отходящих газов, 12 – лазерно-оптическое устройство.

тивную теплоту сгорания, дымовыделение, общее тепловыделение, период индукции воспламенения, а также количественные характеристики образования CO, CO₂, окислов азота, HCN, H₂O и несгоревших (остаточных) углеводородов.

Расчет фундаментального параметра, измеряющего кон-калориметром, скорости тепловыделения, основан на принципе поглощения кислорода. Согласно этому принципу, теплота, выделяющаяся при горении материала, пропорциональна количеству кислорода, требующемуся для его сгорания. В основном для твердых материалов расход 1 кг кислорода на их сгорание сопровождается тепловыделением в 13.1 МДж [76]. Общепринято, что внешний поток излучения мощностью 35 кВт/м² является эквивалентным тепловому излучению, возникающему в условиях реального пожара [77].

В работах [72, 73] приведены данные, описывающие процесс горения целого ряда полимерных нанокомпозитов на основе слоистых силикатов. Среди них в первую очередь можно отметить классические результаты, полученные на найлоне-6.6 [72]. На рис. 10А показаны сравнительные результаты испытаний для найлона-6.6 и его нанокомпозита, приготовленного из смеси найлона-6.6 с 5 мас. % Cloisite 15A – монтмориллонита, ор-

ганически-модифицированного диметилдиалкиламмонием (где алкил – C₁₈, C₁₆, C₁₄) в инертной атмосфере азота при 260°C в течение 30 мин [72]. Видно (рис. 10А, а), что скорость тепловыделения в случае нанокомпозита практически в 2 раза ниже, чем для исходного полиамида, в то время как выделяемое количество теплоты (интегральная область под кривой скорости тепловыделения) одинаково для обоих материалов. Отметим, что тепловыделение для нанокомпозита найлона-6.6 в отличие от чистого найлона является более медленным процессом, который лимитируется скоростью термической деструкции полимера (рис. 10А, б). Значения эффективной теплоты сгорания для найлона-6.6 и нанокомпозита на его основе практически совпадают и равны 30 МДж/кг (рис. 10А, в); это свидетельствует об отсутствии процессов газофазного ингибиования горения нанокомпозитов и об исключительно твердофазном характере огнезадержания.

Аналогичные результаты были получены для интеркалированных нанокомпозитов на основе ПП и ПЭ [9, 69, 72]. На рис. 10Б представлены сравнительные результаты кон-калориметрических испытаний (35 кВт/м²) ПП и его нанокомпозита, полученного из малеинированного (1.5%) ПП с 10 мас. % Cloisite 15A в расплаве при 200°C в течение 10 мин. Рисунок 10В представляет аналогичные испытания для нанокомпозита на основе ПЭ, приготовленного по сходной методике [72].

Анализ полученных результатов позволил отметить общую тенденцию в двукратном снижении скорости тепловыделения, а также в постоянстве значений суммарного тепловыделения и средней теплоты сгорания. Характерной особенностью рис. 10 является снижение периода индукции воспламенения для всех нанокомпозитных образцов по сравнению с исходными полимерами. Этот факт может быть напрямую связан либо с начальным уменьшением термостабильности системы за счет термодеструкции небольшого количества остаточных алкиламмониевых производных (250°C), либо с каталитическим ускорением процесса терморазложения.

На рис. 11а показана зависимость выделения несгоревших (остаточных) углеводородов в процессе горения найлона-6 и его нанокомпозита (5% силикатной фракции), синтезированного полиме-

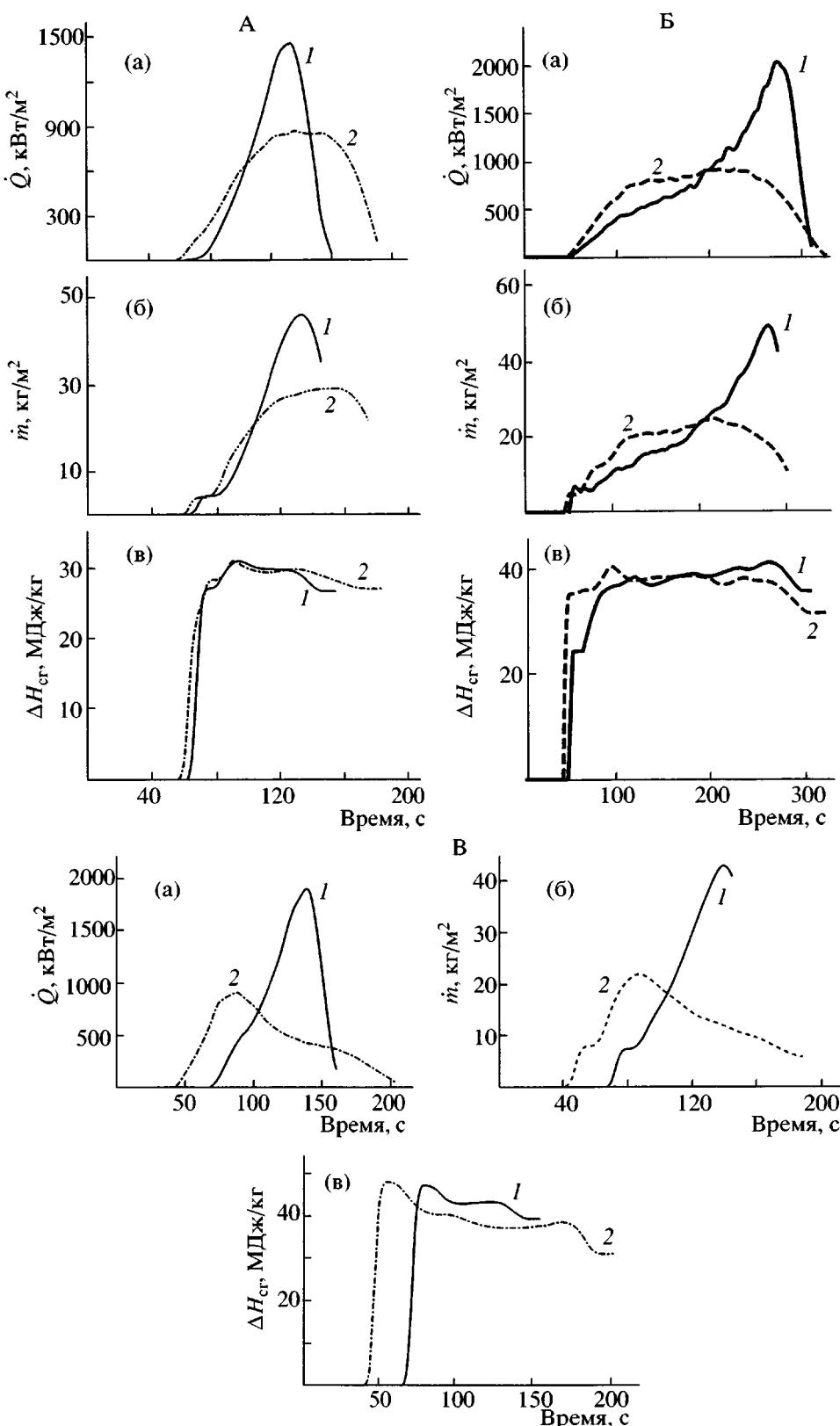


Рис. 10. Зависимость скорости тепловыделения \dot{Q} (а), скорости потери массы \dot{m} (б) и удельной теплоты сгорания ΔH_{cr} (в) композиций нейлона-6.6 (А), композиций ПП (Б) и композиций ПЭ (В) от времени сгорания образцов (кон-калориметр, 35 кВт/м²). А: 1 – нейлон-6.6; 2 – нейлон-6.6 + 5 мас. % Cloisite 15A. Б: 1 – ПП, 2 – малеинированный ПП (1.5%) + 10 мас. % Cloisite 15A. В: 1 – ПЭ, 2 – малеинированный ПЭ (1.5%) + 10 мас. % Cloisite 15A.

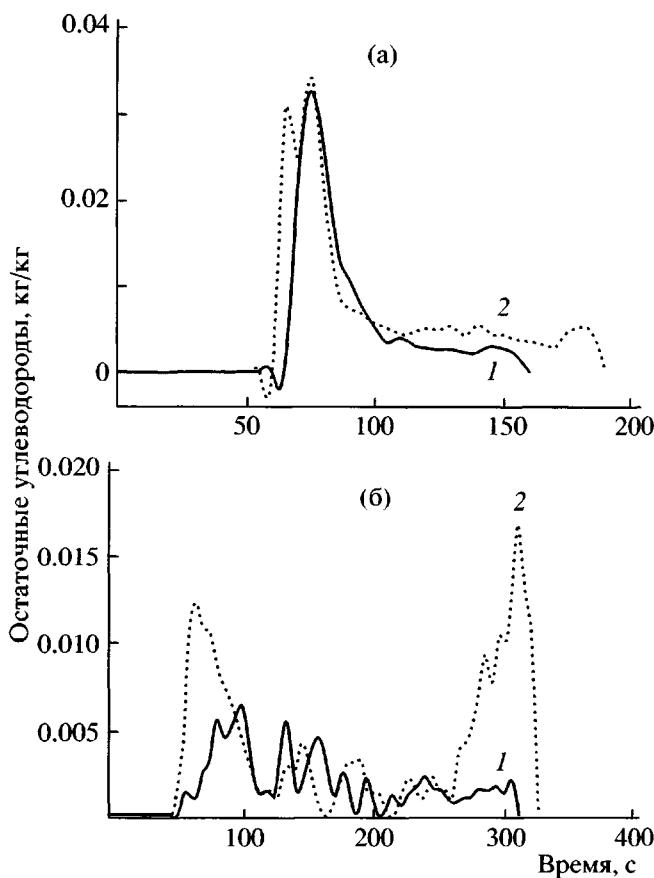


Рис. 11. Зависимость выделения несгоревших (остаточных) углеводородов от времени: а – найлон-6 (1) и его нанокомпозит (5% силикатной фракции), полученный полимеризацией *in situ* (2); б – ПП (1) и его нанокомпозит, полученный интеркаляцией в расплаве с 5% Cloisite 15A (2).

ризацией *in situ* интеркалированного ϵ -капролактама. Эти данные были получены на кон-калориметре при воздействии внешнего теплового потока, равного $35 \text{ кВт}/\text{м}^2$. В данном случае в качестве исходного материала применяли монтмориллонит, модифицированный ϵ -капролактамом. При этом отсутствовали какие-либо остаточные алкиламмониевые производные, и концентрации несгоревших углеводородов были практически одинаковы для нейлона-6 и нанокомпозита на его основе. Однако наблюдалось незначительное уменьшение периода индукции воспламенения нанокомпозита нейлона-6, ассоциируемое с катализитическими процессами пиролиза на поверхности алюмосиликата [72].

На рис. 11б показана аналогичная зависимость выделения несгоревших углеводородов в процессе горения ПП и нанокомпозита ПП, который

был синтезирован методом интеркаляции в расплаве с монтмориллонитом, органически-модифицированным диметилдиалкил аммонием (5 мас. % Cloisite 15A, алкил – C_{18} , C_{16} , C_{14}) [73]. В этом случае отчетливо видно, что концентрация несгоревших углеводородов для нанокомпозита ПП начальной стадии пиролиза в ~2 раза превышает соответствующий результат для исходного ПП. Данный факт может быть напрямую связан с понижением термостабильности системы на начальной стадии пиролиза за счет терморазложения небольшого количества остаточных четвертичных алкиламмониевых производных при 250°C . Однако это не оказывает решающего действия на огнестойкость нанокомпозита. Коксообразный продукт, в дальнейшем формирующийся на поверхности нанокомпозита, – достаточно эффективный диффузионный барьер на пути молекулярных продуктов пиролиза.

Большинство полученных данных указывает на общий характер понижения горючести для всех полимерных нанокомпозитов. Однако, по данным кон-калориметра, в результате сгорания полимерных нанокомпозитов остается сравнительно небольшое количество коксового остатка – всего 2–5 мас. % (табл. 2) [73]. Очевидно, что понижение горючести не является результатом иммобилизации больших органических фрагментов в форме конденсированной ароматики на поверхности нанослоев. Этот факт противоречит ранним исследованиям каталитических процессов сшивания, ароматизации и конденсации на поверхности силикатов [78].

Для непосредственного наблюдения за процессом коксообразования и визуализации тепло- и массопереноса Gilman и другие [9, 72] применяли метод высокотемпературной газификации, с помощью которого стало возможным прямое исследование процесса коксообразования в процессе пиролиза полимерных материалов в атмосфере азота и в условиях внешнего нагревания, идентичных кон-калориметрическим. В таких условиях тепловые эффекты газофазных реакций высокотемпературного окисления не влияли на физическое состояние поверхности коксующегося нанокомпозита. Проведенные эксперименты позволили установить, что при горении нанокомпозита нейлона-6 большая часть поверхности покрывалась коксом, служащим тепловым и диффузионным барьером для фронта горения материала.

Таблица 2. Сравнительные данные основных показателей горючести некоторых полимеров и композиций на их основе, полученные на кон-калориметре при внешнем тепловом потоке 35 кВт/м² [61]

Композиция	Коксовый остаток, мас. %	Максимум скорости тепловыделения, кВт/м ²	Среднее значение тепловыделения, кВт/м ²	Средняя теплота сгорания, МДж/кг	Удельное дымовыделение, м ² /кг	Выделение CO, кг/кг
Найлон-6	1	1010	603	27	197	0.01
Нанокомпозит найлона-6 + 2% силиката (деламинированный)	3	686	390	27	271	0.01
Нанокомпозит найлона-6 + 5% силиката (деламинированный)	6	378	304	27	296	0.02
Найлон-12	0	1710	846	40	387	0.02
Нанокомпозит найлона-12 + 2% силиката (деламинированный)	2	1060	719	40	435	0.02
Полистирол	0	1562	803	29	1460	0.09
Микрокомпозит ПС + 3% силиката Na-MMT	3	1404	765	29	1840	0.09
Нанокомпозит ПС + 3% силиката C14-FH (интеркалированный)	4	1186	705	28	1790	0.09
Нанокомпозит ПС + 3% силиката 2C18-MMT (деламинированный)	4	567	444	28	1730	0.08
Полипропилен	0	1525	536	39	704	0.02
Нанокомпозит ПП + 2% силиката (интеркалированный)	3	450	322	40	1028	0.02

Дополнительные доказательства формирования специфической углерод-керамической структуры – результаты исследований твердофазных продуктов сгорания полимерных нанокомпозитов методами РСА и ПЭМ [9]. Было доказано образование интеркалированной слоистой структуры [70, 71]. Так, результаты ПЭМ-анализа [71] углеродсодержащих производных, полученных после сжигания нанокомпозитов на основе найлона-6.6 (рис. 12), показали наличие интеркалированных силикатных слоев (темные полосы) и “углеродно-графитных” слоев (светлые полосы). Надо отметить, что эти результаты свидетельствуют о коллапсе деламинированной структуры нанокомпозита полиамида при высокотемпературном пиролизе и образовании углеродсодержащей интеркалированной силикатной структуры, которая служит эффективным барьером процессов тепло- и массопереноса при горении нанокомпозита.

Интересно также отметить влияние структуры нанокомпозита на его горючесть. В табл. 2 представлены данные, относящиеся к композициям на основе ПС, полученным экструзией при

170°C [72]. Видно, что при введении одинакового количества силиката (3 мас. %) горючесть композиций напрямую зависит от структуры композиционного материала. Наименьшей горючостью обладает деламинированный нанокомпозит ПС (скорость тепловыделения 562 кВт/м²), тогда как горючесть интеркалированного нанокомпозита существенно выше (скорость тепловыделения



Рис. 12. Изображение ПЭМ углеродного остатка после сгорания нанокомпозита найлона-6.6 в условиях внешнего теплового излучения. Скорость тепловыделения 35 кВт/м² [57].

1186 кВт/м²) и приближается к горючести микрокомпозита (скорость тепловыделения 1404 кВт/м²) [72].

По всей видимости, наименьшей горючестью должны обладать полностью расслоенные нанокомпозиты с максимально развитой поверхностью силикатной фазы.

В настоящее время для объяснения влияния слоистых силикатов на процесс горения полимеров предлагается два механизма понижения горючести [9, 70–73]. Один из них обусловлен формированием карбонизованного слоя, влияющего на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом. Другой вариант учитывает каталитическую активность алюмосиликата в процессе термической деструкции полимера, которая позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта и тем самым уменьшает максимальную скорость тепловыделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003.
3. Thomson W. // Phil. Mag. 1871. V. 42. P. 448.
4. Gibbs J.W. // Collected Works. New Haven, CT: Yale University Press, 1948. V. 1. P. 210.
5. Defay R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H. Surface Tension and Adsorption. New York: Wiley, 1966.
6. Rennie G.K., Clifford J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1977. V. 73. P. 680.
7. Jackson C.L., McKenna G.B. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 9002.
8. Reiss H., Koper G.J.M. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 78.
9. Gilman J.W., Kashiwagi T., Nyden M.R., Brown J.E.T., Jackson C.L., Lomakin S.M., Giannelis E.P., Manias E. // Chemistry and Technology of Polymer Additives / Ed. by Ak-Malaika S., Golovoy A., Wilkie C.A. Malden, MA: Blackwell Sci. Inc. 1999. Ch. 14. P. 249.
10. Bower C.A. // Iowa Agricultural Experiment Station Research Bull. 1949. V. 362. P. 39.
11. Усков И.А. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 6. С. 926.
12. Blumstein A. // Bull. Chem. Soc. 1961. P. 889.
13. Greenland D.J. // J. Coll. Sci. 1963. V. 18. P. 647.
14. Tanihara K., Nakagawa M. // Nippon Kagaku Kaishi. 1975. V. 5. P. 782.
15. Okada A., Fukushima Y., Inagaki S., Usuki A., Sugiyama S., Kurashi T., Kamigaito O. Pat. 4739007 USA. 1988.
16. Zilg C., Dietsche F., Hoffmann B., Dietrich C., Mulhaupt R. // Proc. Eur. Conf. "Eurofiller'99". Villeurbanne, France, 1999. P. 110.
17. Zilg C., Reichert P., Dietsche F., Engelhardt T., Mulhaupt R. // Kunststoffe. 1998. V. 88. P. 1812.
18. Giannelis E.P. // Adv. Mater. 1996. V. 8. P. 29.
19. Lagaly G., Pinnavaia T.J. // Appl. Clay Sci. 1999. V. 15. P. 312.
20. Frisch H.L., Marck J.E. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1736.
21. Bridley S.W., Brown G. Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Diffraction. London: Mineralogical Society, 1980. P. 256.
22. Pinnavaia T.J. // Science. 1983. V. 220. P. 365.
23. Blumstein R., Parikh K.K., Malhotra S.L. // J. Polym. Sci. 1971. V. 9. P. 1681.
24. Beall G.W., Tsipursky S.J. // Chemistry and Technology of Polymer Additives / Ed. by Al-Malaika S., Golovoy A., Wilkie C.A. Oxford: Blackwell Science Ltd., 1999. Ch. 15.
25. Whittingham S.M., Jacobson A.J. Intercalation Chemistry. New York: Acad. Press, 1982.
26. Weiss A. // Angew. Chem. Int. Ed. 1963. B. 2. S. 697.
27. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев: Наукова думка, 1976.
28. Shi H., Lan T., Pinnavaia T.J. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 1584.
29. Segermann E. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 68. P. 1946.
30. Greenland D.J., Laby R.H., Quirk I.P. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 2031.

31. Mehrotra V., Giannelis E.P. // Solid State Commun. 1991. V. 77. P. 155.
32. Kurauchi T., Okada A., Nomura T., Nishio T., Saegusa S., Deguchi R. // SAE Technical Paper. Japan, 1991. Ser. 910584.
33. Giannelis E.P., Mehrotra V., Tse O., Vaia R.A., Sung T. // Proc. Int. Conf. Synthesis and Processing of Ceramics: Scientific Issues. Pittsburgh, PA, 1992.
34. Giannelis E.P. // J. Met. 1992. V. 44. P. 28.
35. Mehrotra V., Giannelis E.P. // Solid State Ionics. 1992. V. 51. P. 115.
36. Messersmith P.B., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 1064.
37. Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 2493.
38. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Mater. Res. 1993. V. 8. P. 1185.
39. Wang M.S., Pinnavaia T.J. // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 468.
40. Messersmith P.B., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 1719.
41. Lan T., Pinnavaia T.J. // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 2216.
42. Biasci L., Aglietto M., Ruggeri G., Ciardelli F. // Polymer. 1994. V. 35. P. 3296.
43. Messersmith P.B., Giannelis E.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. P. 1047.
44. Biasci L., Aglietto M., Ruggeri G., D'Alessio A. // Polymers for Advanced Technologies. 1995. V. 6. P. 662.
45. Akelah A., Moet A. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 3589.
46. Reichert P., Kressler J., Tomahn R., Mulhaupt R., Stoppelmann G. // Acta Polymerica. 1998. V. 49. P. 116.
47. Zilg C., Tomahn R., Mulhaupt R., Finter J. // Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 49.
48. Arada P., Ruiz-Hitzky E. // Adv. Mater. 1990. V. 2. P. 545.
49. Arada P., Ruiz-Hitzky E. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 1395.
50. Wu J., Lerner M.M. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 835.
51. Tunney J.J., Detellier C. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 927.
52. Jeon H.G., Jung H.T., Hudson S.D. // Polym. Bull. 1998. V. 41. P. 107.
53. Fischer H.R., Gielgens L.H. // Acta Polymerica. 1999. B. 50. S. 122.
54. Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 1694.
55. Burnside S.D., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1596.
56. Vaia R.A., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon L.G., Giannelis E.P. // Adv. Mater. 1995. V. 7. P. 154.
57. Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 8080.
58. Vaia R.A., Kramer K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 2628.
59. Vaia R.A., Giannelis E.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 7990.
60. Vaia R.A., Giannelis E.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 8000.
61. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato K., Usuki A., Okada A. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 6333.
62. Burnside S.H., Wang H.C., Giannelis E.P. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 1055.
63. Zilg C., Mulhaupt R. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. P. 661.
64. Wang K.H., Choi M., Koo C.M., Choi Y. // Polymer. 2001. V. 42. P. 9819.
65. Forte C., Geppi M., Giambertini S., Ruggeri G., Veracini C.A., Mendez B. // Polymer. 1998. V. 39. № 12. P. 2651.
66. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. // J. Mater. Res. 1993. V. 8. P. 1179.
67. Ruiz-Hitzky E. // Adv. Mater. 1993. V. 3. P. 334.
68. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Ecological Aspects of Flame Retardancy. Zeist, Holland: VSP Int. Sci. Publ., 1999.
69. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Modern Polymer Flame Retardancy. Utrecht; Boston: VSP Int. Sci. Publ., 2003.
70. Gilman J.W., Kashiwagi T., Brown J.E., Lomakin S.M., Giannelis E.P., Manias E. // Proc. 43 Int. Symp. SAMPE / Ed. by Kliger H.S., Rasmussen B., Pilato L.A., Tolle T.B. Anaheim, CA, 1998. P. 1053.

71. Gilman J.W., Kashiwagi T., Giannelis E.P., Manias E., Lomakin S.M., Lichtenhan J.D., Jones P. // Fire Retardancy of Polymer / Ed. by Le Bras M., Camino G., Bourbigot S., Delobel R. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998.
72. Gilman J.W. // Appl. Clay Sci. 1999. V. 15. P. 31.
73. Gilman G.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R.H., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1866.
74. Blumstein A. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. P. 2665.
75. Lee J., Giannelis E. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. P. 688.
76. Babrauskas V., Peacock R. // Fire Safety J. 1992. V. 19. P. 255.
77. Babrauskas V. // Fire and Materials. 1995. V. 19. P. 243.
78. Thomas J. Intercalation Chemistry. London: Acad. Press, 1982.

Flame-Resistant Polymer Nanocomposites Based on Layered Silicates

S. M. Lomakin and G. E. Zaikov

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Current literature on the synthesis, investigation, and properties, as well as on possible application areas of polymer nanocomposites based on layered silicates is surveyed. One of the most important properties of these nanocomposites is their reduced flammability. It was assumed that this effect is due to their ability to initiate the formation of a char barrier on the surface of a burning polymer nanocomposite, which strongly retards heat and mass transfer processes in the combustion zone.