

И. В. Долбин, В. З. Алоев, Г. В. Козлов, Г. Е. Заиков,  
А. К. Микитаев, Р. Я. Дебердеев

## ПРИМЕНЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД/ОРГАНОГЛИНА

Ключевые слова: наноккомпозит, органоглина, горение, структура, аномальная диффузия.

Дано описание механизма горения наноккомпозитов полимер/органоглина в рамках концепции странной (аномальной) диффузии. Показано, что высокая скорость реакции горения обусловлена усилением «полетов Леви» и повышением фрактальной размерности активного времени.

Key words: nanocomposite, organoclay, combustion, structure, anomalous diffusion.

The description of nanocomposites polymer/organoclay combustion mechanism within the framework of strange (anomalous) diffusion conception was given. It has been shown that the combustion reaction high rate is due to "Levy's flights" intensification and active time fractal dimension increasing.

### Введение

В настоящее время полимерные материалы широко используются в качестве облицовочных, тепло- и электроизоляционных покрытий в изделиях, применяемых в различных сферах общественной и промышленно-хозяйственной деятельности, 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 настоящей работе структурный анализ причин этого эффекта будет рассмотрен в рамках концепции странной (аномальной) диффузии [3].

### Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат (ПВХ) марки И40-13А стандартной рецептуры 8\02, изготовленный согласно ГОСТ 5962-72. В качестве нанонаполнителя использован монтмориллонит (ММТ), полученный из природной глины согласно методике [4], с катионообменной емкостью 95 мг-экв./100 г глины. Подробности получения и испытаний наноккомпозитов ПВХ/ММТ изложены в работе [4].

### Результаты и обсуждение

Авторы [3] сформулировали дробное уравнение процессов переноса, имеющее следующий вид:

$$\frac{\partial^\alpha \psi}{\partial t^\alpha} = \frac{\partial^{2\beta}}{\partial r^{2\beta}} (B\psi), \quad (1)$$

где  $\psi = \psi(t, r)$  – функция распределения частиц,  $\partial^{2\beta}/\partial r^{2\beta}$  – оператор Лапласа в  $d$ -мерном евклидовом пространстве и представляет собой отношение обобщенного коэффициента переноса и  $d$ . Введение дробных производных  $\partial^\alpha/\partial t^\alpha$  и  $\partial^{2\beta}/\partial r^{2\beta}$  позволяет учесть эффекты памяти ( $\alpha$ ) и нелокальности ( $\beta$ ) в контексте единого математического формализма [3]. Введение дробной производной  $\partial^\alpha/\partial t^\alpha$  в кинетическое

уравнение (1) позволяет также учесть случайные блуждания во фрактальном времени (СБФВ) – «временную составляющую» странных динамических процессов в турбулентных средах. Отличительной особенностью СБФВ служит отсутствие каких-либо заметных скачков в поведении частиц, при этом среднеквадратичное смещение  $\langle r(t) \rangle$  растет с  $t$  как  $t^\alpha$ . Параметр  $\alpha$  имеет смысл фрактальной размерности «активного времени», в котором реальные блуждания частиц выглядят как случайных процесс; интервал активного времени пропорционален  $t^\alpha$  [3].

В свою очередь показатель  $2\beta$  в уравнении (1) учитывает мгновенные скачки частиц («полеты Леви») из одной области в другую. Таким образом, отношение показателей  $\alpha/\beta$  дает отношение частот контактов СБФВ и «полетов Леви». Величину  $\beta$  в первом приближении можно принять постоянной и тогда отношение  $\alpha/\beta$  будет обратно пропорционально времени ожидания реализации химической реакции. Величина  $\alpha/\beta$  равна [3]:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{d_s}{d}, \quad (2)$$

где  $d_s$  – спектральная размерность структуры полимерного материала,  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ).

Определить фрактальную (Хаусдорфову) размерность структуры  $d_f$  можно следующим образом [5]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (3)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [5]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (4)$$

где  $\sigma_T$  – предел текучести,  $E$  – модуль упругости.

Для линейных полимеров фрактальная размерность макромолекулярного клубка  $D_f$  рассчитывается согласно уравнению [5]:

$$D_f = \frac{d_f}{1,5}. \quad (5)$$

Далее можно определить величину  $d_s$  с помощью соотношения [6]:

$$D_f = \frac{d_s(d+2)}{2}. \quad (6)$$

В случае горения образца полимерного материала степень конверсии  $Q$  этой реакции можно определить следующим образом. Как известно [6], продолжительность процесса горения  $\tau_{гор}$  определяется следующим образом:

$$\tau_{гор} = \frac{2l_{гор}^2}{6D}, \quad (7)$$

где  $l_{гор}$  – глубина выгорания полимерного материала,  $D$  – его коэффициент диффузии.

Затем величина  $Q$  определяется как отношение:

$$Q = \frac{2l_{гор}}{l}, \quad (8)$$

где  $l$  – исходная толщина полимерного образца, равная 4 мм в рассматриваемом случае.

Коэффициент диффузии  $D_m$  для ПВХ-пластиката можно определить с помощью уравнения (7) в предположении, что фронт горения достигает середины образца ( $l_{гор}=2$  мм) и время ее достижения равно экспериментальному времени затухания  $\tau_{зам}=4,5$  с. Расчет величины  $D$  ( $D_n$ ) для нанокмпозитов можно выполнить в рамках модели процессов газопереноса согласно уравнению [6]:

$$D_n = D_m \left( \frac{\alpha_{дост}^n}{\alpha_{дост}^m} \right)^{d_m}, \quad (9)$$

где  $\alpha_{дост}^n$  и  $\alpha_{дост}^m$  – доступная для диффузии доля нанокмпозита и матричного полимера, соответственно,  $d_m$  – диаметр молекулы газа-диффузанта, равный 3,0 Å для  $O_2$  [6].

Относительная доля доступного для диффузии полимерного материала  $\alpha_{дост}$  равна [6]:

$$\alpha_{дост} = 1 - \varphi_{кл} - (\varphi_n + \varphi_{мф}), \quad (10)$$

где  $\varphi_{кл}$  – относительная доля областей локального порядка (нанокластеров),  $(\varphi_n + \varphi_{мф})$  – суммарная объемная доля нанонаполнителя и межфазных областей. Очевидно, для ПВХ-пластиката  $(\varphi_n + \varphi_{мф})=0$ .

Как известно [2, 3], пластины органоглины и формирующиеся на их поверхности межфазные слои образуют барьерный эффект, препятствующий горению нанокмпозита. Величину  $(\varphi_n + \varphi_{мф})$  можно оценить с помощью перколяционного соотношения [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{мф})^{1,7}, \quad (11)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокмпозита и матричного полимера, соответственно.

Кроме того, барьерный эффект создаст нанокластеры, которые, как и межфазные области, имеют плотноупакованную структуру [5]. Величина  $\varphi_{кл}$

рассчитана согласно уравнению [6]:

$$\varphi_{кл} = 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (12)$$

где  $T_c$  и  $T$  – температуры стеклования и испытаний ПВХ-пластиката, соответственно. Для ПВХ-пластиката  $T_c=348$  К [4], что дает величину  $\varphi_{кл}=0,272$  для  $T=293$  К.

Величину параметра  $\alpha$  при условии  $\beta=\text{const}=0,25$  можно определить согласно уравнению [6]:

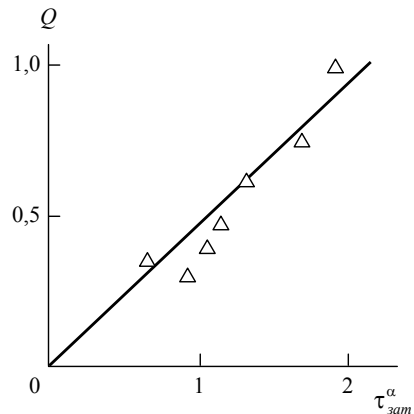
$$\alpha = 0,5(2 - D_f). \quad (13)$$

Однако в этом случае получить зависимость  $Q(\tau_{зам}^\alpha)$ , проходящую через начало координат, не удалось. Поэтому в качестве первого приближения было принято  $\beta=\text{const}=0,5$  и тогда уравнение (13) примет вид:

$$\alpha = 2 - D_f. \quad (14)$$

На рис. 1 приведена зависимость  $Q(\tau_{зам}^\alpha)$  для процесса горения нанокмпозитов ПВХ/ММТ. Как видно, эта зависимость линейна, проходит через начало координат (очевидное условие, поскольку  $Q=0$  при  $\tau_{зам}=0$ ) и аналитически описывается следующим образом:

$$Q = 0,470\tau_{зам}^\alpha. \quad (15)$$

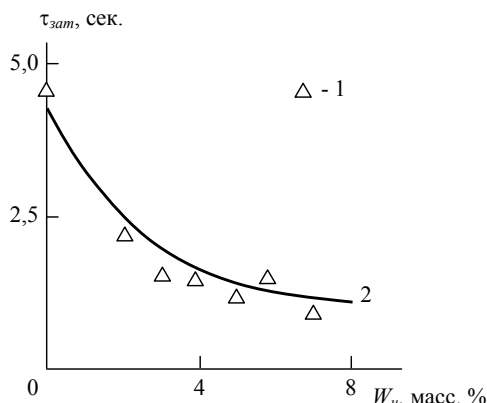


**Рис. 1 - Зависимость степени конверсии  $Q$  при горении от фрактального времени  $\tau_{зам}^\alpha$  для нанокмпозитов ПВХ/ММТ**

Сравнение с аналогичной формулой для синтеза полимеров [6] показало два принципиальных различия: более высокий постоянный коэффициент (0,470 в случае горения и 0,108-0,138 в случае синтеза) за счет повышения температуры процесса и большее фрактальное время  $\tau_{зам}^\alpha$  за счет увеличения показателя  $\alpha$  (сравните уравнения (13) и (14)). Последний эффект получен за счет повышения показателя  $\beta$ , т.е., усиления процесса мгновенных скачков частиц («полетов Леви») из одной области в другую.

Сочетание уравнений (7) и (9) позволяет теоретически оценить время затухания  $\tau_{зам}$ . Сравнение теории и эксперимента в форме зависимости

$\tau_{\text{зат}}$  от массового содержания органоглины  $W_n$  (рис. 2) показало их хорошее соответствие.



**Рис. 2** - Экспериментальная (1) и рассчитанная согласно уравнениям (7) и (9) (2) зависимости времени затухания  $\tau_{\text{зат}}$  от массового содержания органоглины  $W_n$  для нанокомпозитов ПВХ/ММТ

### Литература

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов. // Высокомолекулярные соединения Б. — 2005. — Т.

47. - № 1. — С. 104-120.

2. Ломакин С.М., Дубникова И.Л., Березина С.М., Заиков Г.Е. Термическая деструкция и горение нанокомпозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата. // Высокомолекулярные соединения А. — 2006. — Т. 48. - № 1. — С. 90-105.
3. Зеленый Л.М., Милованов А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики. // Успехи физических наук. — 2004. — Т. 174. - № 8. — С. 809-852.
4. Хаширова С.Ю., Борукаев Т.А., Сапаев Х.Х., Лигидов М.Х., Куишов Х.Б., Микитаев А.К. Слоистосиликатные нанокомпозиты на основе поливинилхлоридного пластика. Матер. VIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: ПринтЦентр, 2012. — С. 218-225.
5. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. — 278 с.
6. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах. Теория и практические применения. М.: Наука, 2009. — 199 с.

© И. В. Долбин — канд. хим. наук, ст. науч. сотр. УНИИД Кабардино-Балкарского госуд. ун-та им. Х.М. Бербекова (КБГУ); В. З. Алоев — д-р хим. наук, проф., зав. каф. физики Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета им. В.М. Кокова (КБГАУ); Г. В. Козлов — ст. науч. сотр. УНИИД КБГУ; Г. Е. Заиков — д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov\_stoyanov@mail.ru; А. К. Микитаев — д-р хим. наук, проф., зав. каф. физики органической химии и ВМС КБГУ; Р. Я. Дебердеев — д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, deberdeev@kstu.ru.