

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

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ БАРЬЕРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ГОРЕНИИ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА

Ключевые слова: наноккомпозит, органоглина, огнестойкость, странная диффузия, «полеты Леви».

В рамках концепции странной (аномальной) диффузии показано, что мгновенные скачки («полеты Леви») фронта горения из одной области полимерного материала в другую резко повышают горючесть этого материала. Уменьшение расстояния между частицами нанонаполнителя снижает интенсивность таких скачков, повышая тем самым огнестойкость материала.

Key words: nanocomposite, organoclay, fire-resistance, strange diffusion, "Levy's flights".

It has been shown within the framework of strange (anomalous) diffusion conception that instantaneous jumps ("Levy's flights") of combustion front from one region of polymeric material into other one are increased sharply this material flammability. A distance between nanofiller particles decreasing reduces such jumps intensity, increasing thereby material fire-resistance.

Введение

Как известно [1, 2], введение органоглины в полимер существенно снижает его горючесть. Обычно этот эффект объясняется появлением «барьерного эффекта», т.е. наночастицы органоглины формируют своего рода барьеры, препятствующие распространению фронта горения. Как известно [1, 2], структурные особенности органоглины существенно влияют на горючесть наполненных ей наноккомпозитов. Например, увеличение содержания органоглины приводит к снижению горючести, а эсфолированная органоглина более эффективно подавляет способность к горению, чем интеркалированная [1, 2]. Целью настоящей работы является выяснение физического (структурного) смысла барьерного эффекта для наноккомпозитов полимер/органоглина.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат (ПВХ) марки U40-13A стандартной рецептуры 8/2, изготовленный согласно ГОСТ 5962-72. В качестве нанонаполнителя использован монтмориллонит (ММТ), полученный из природной глины согласно методике [3] с катионнообменной емкостью 95 мг-экв/100 г глины [4].

Наноккомпозиты ПВХ/ММТ с содержанием органоглины 1-7 масс. % получены смешиванием в двухскоростном смесителе R600/НС 2500 производства фирмы "Diosna", конструкция которого обеспечивает турбулентное смешение с высокой степенью гомогенизации наноккомпозиции и продувку горячим воздухом. После интенсивного перемешивания пластика ПВХ с органоглиной в смесителе при температуре 383-393 К до получения сыпучей высокоомогенной смеси композицию охлаждали до температуры 313 К и затем перерабатывали в двухшнековом экструдере Thermo Naake, модель Reomex RTW 25/42, производство ФРГ, при температуре 398-423 К и скорости

вращения шнека 48 об/мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением гранулята наноккомпозитов на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре 443 К и давлении 12 МПа в течение 3 мин [4].

Стойкость к горению (время затухания) измерена на приборе UL-94, фирмы Noselab (Италия) согласно ГОСТ 28 157-80 [4].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine СТ-TCS 2000, производства ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации $2 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ [4].

Результаты и обсуждение

Авторы [5] сформировали 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, представляющий собой отношение обобщенного коэффициента переноса и d . Введение дробных производных $\partial^{2\beta}/\partial t^{2\beta}$ и $\partial^{2\beta}/\partial r^{2\beta}$ позволяет учесть эффекты памяти (α) и нелокальности (β) в контексте единого математического формализма [5].

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 [5]. 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^α . Параметр α имеет смысл фрактальной размерности «активного» времени, в котором реальные блуждания частиц

выглядят как случайный процесс: интервал активного времени пропорционален t^α [5].

В свою очередь показатель 2β в уравнении (1) учитывает мгновенные скачки частиц («полеты Леви») из одной области в другую. Таким образом, отношение показателей α/β дает отношение частот контактов СБФВ и «полетов Леви». Величина α/β равна [5]:

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

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 [6]:

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

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [6]:

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

где σ_T – предел текучести, E – модуль упругости. Для линейных полимеров фрактальная размерность макромолекулярного клубка D_f рассчитывается согласно уравнению [6]:

$$D_f = \frac{2d_f}{3}. \quad (5)$$

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

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

Величина параметра α рассчитывается следующим образом [7]:

$$\alpha = 0.5(2 - D_f). \quad (7)$$

В случае горения образца полимерного материала степень завершенности Q этой реакции можно определить следующим образом. Как известно [7], продолжительность процесса диффузии τ рассчитывается из уравнения:

$$\tau = \frac{l_{\text{гор}}^2}{6D}, \quad (8)$$

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

Затем величина Q определяется как отношение:

$$Q = \frac{2l_{\text{гор}}}{l}, \quad (9)$$

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

Коэффициент диффузии D_m для матричного пластика ПВХ можно определить из уравнения (8) в предположении, что фронт горения доходит до середины образца ($l_{\text{гор}}=2$ мм) и время ее достижения τ равно экспериментальному значению времени затухания $\tau_{\text{зам}}=4,5$ с. Тогда $D_m=0,148 \times 10^{-7}$ см²/с, что согласуется с экспериментальными данными для ПВХ [7]. Расчет коэффициента диффузии D_n для

нанокompозитов можно выполнить в рамках мультифрактальной модели диффузии газов согласно уравнению [7]:

$$D_n = D_m \left(\frac{\alpha_{\text{доct}}^n}{\alpha_{\text{доct}}^m} \right)^{d_m}, \quad (10)$$

где $\alpha_{\text{доct}}^n$ и $\alpha_{\text{доct}}^m$ – доступные для диффузии газов доли нанокompозита и матричного полимера, соответственно, d_m – диаметр молекулы газа-диффузанта, равный 3,0 Å для O₂ [7].

Относительная доля доступного для диффузии полимерного материала $\alpha_{\text{доct}}$ определяется следующим образом [7]:

$$\alpha_{\text{доct}} = 1 - \varphi_{\text{кл}} - (\varphi_n + \varphi_{\text{мф}}), \quad (11)$$

где $\varphi_{\text{кл}}$, φ_n и $\varphi_{\text{мф}}$ – относительные доли областей локального порядка (нанокластеров), нанонаполнителя и межфазных областей, через которые диффузия газов не реализуется в силу их плотной упаковки [7].

Очевидно, для матричного пластика ПВХ ($\varphi_n + \varphi_{\text{мф}}=0$). Для нанокompозитов ПВХ/ММТ величина $(\varphi_n + \varphi_{\text{мф}})$ определяется с помощью следующего перколяционного соотношения [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{\text{мф}})^{1,7}, \quad (12)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно.

Величина $\varphi_{\text{кл}}$ оценивается следующим образом [8]:

$$\varphi_{\text{кл}} = 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (13)$$

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

Далее из уравнения (2) можно определить параметр β . На рис. 1 приведено соотношение $Q(\beta)^3$ (такая форма корреляции выбрана для ее линеаризации), которая показывает сильную зависимость горючести материала, выраженной показателем Q , от параметра β , характеризующего мгновенные скачки фронта горения («полеты Леви») из одной области образца в другую. Так, увеличение β в два раза приводит к пятикратному увеличению объема нанокompозита, подвергающегося горению. Соотношение $Q(\beta)$ аналитически описывается следующей эмпирической формулой:

$$Q = 1,26\beta^3. \quad (14)$$

Рассмотрим структурную основу изменения β по мере вариации содержания органоглины. Расстояние между частицами органоглины λ в первом приближении можно оценить из уравнения [6]:

$$\lambda = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \left(\frac{D_q}{2} \right), \quad (15)$$

где φ_n – объемное содержание органоглины, D_q – размер частицы нанонаполнителя, который для пластины органоглины может быть оценен как пропорциональный корню кубическому из произведения трех ее основных размеров: длины, толщины и ширины, равных для эсфолированной органоглины 100, 1 и 35 нм, соответственно.

Величину φ_n можно определить из хорошо известного уравнения [6]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (16)$$

где W_n – массовое содержание органоглины, ρ_n – ее плотность, оцениваемая следующим образом [6]:

$$\rho_n = 188(D_c)^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3. \quad (17)$$

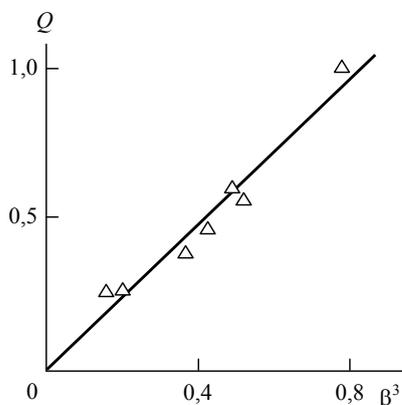


Рис. 1 - Зависимость степени завершенности горения Q от параметра β для нанокompозитов ПВХ/ММТ

На рис. 2 приведена зависимость β от $\lambda^{1/2}$ (такая форма указанной корреляции вновь выбрана с целью ее линеаризации), которая демонстрирует увеличение β по мере повышения расстояния между частицами органоглины и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\beta = 0,10\lambda^{1/2}, \quad (18)$$

где λ дается в нм.

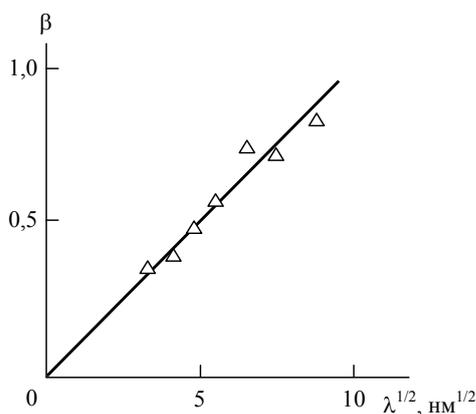


Рис. 2 - Зависимость параметра β от расстояния между условными частицами нанонаполнителя λ для нанокompозитов ПВХ/ММТ

Уравнения (14) и (18) теоретически описывают экспериментальные зависимости горючести нанокompозитов полимер/органоглина от

структуры нанонаполнителя. Так, увеличение содержания органоглины φ_n приводит к уменьшению λ и, соответственно, к снижению Q . Переход от эффолированной структуры органоглины к интеркалированной приводит к формированию пачки (тактоида) из N пластин органоглины, что увеличивает величину D_c и, следовательно, повышает Q . Оба указанных фактора влияют на величину β : уменьшение λ приводит к задержке скачка фронта горения («полета Леви») из одной области образца в другую, замедляя этим процесс горения.

Выводы

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показали полезность концепции странной (аномальной) диффузии для описания процесса горения нанокompозитов полимер/органоглина. Пластины (тактоиды) органоглины замедляют скачки фронта горения («полеты Леви») из одной области образца в другую, что является физической основой барьерного эффекта. Предложенная модель корректно описывает влияние структуры органоглины на горючесть нанокompозитов.

Литература

1. Ломакин, С.М. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокompозиты 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 нанокompозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата. // Высокомолекулярные соединения А. – 2006. – Т. 48. - № 1. – С. 90-105.
3. Clarey, M. Edwards, J. Tzipursky, S.J. Beall, G.W. Eisenhour, D.D. Patent 6050509 USA. – 2001.
4. Хаширова, С.Ю. Борукаев, Т.А. Санаев, Х.Х. Лугидов, М.Х. Кушхов, Х.Б. Микитаев, А.К. Слоистосиликатные нанокompозиты на основе поливинилхлоридного силиката. Матер. VIII Междунар. научн.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы» - Нальчик: КБГУ, 2012. – С. 218-225.
5. 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.
6. Микитаев, А.К. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложения – М.: Наука, 2009. – 278 с.
7. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Микитаев, А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения – М.: Наука, 2009. – 199 с.
8. Козлов, Г.В. Новиков, В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров. // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. - № 7. – С. 717-764.

© 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; 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; Г. Е. Заиков – д-р хим. наук, проф., зав. отделом ИБХФ РАН.