

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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов ПВХ/ММТ изложены в работе [4]. Результаты и обсуждение Авторы [3] сформулировали дробное уравнение процессов переноса, имеющее следующий вид: , (1) где $y=y(t, r)$ – функция распределения частиц, $\nabla^2_b/\nabla r^2_b$ – оператор Лапласа в d -мерном евклидовом пространстве и представляет собой отношение обобщенного коэффициента переноса и d . Введение дробных производных $\nabla_a/\nabla t_a$ и $\nabla^2_b/\nabla r^2_b$ позволяет учесть эффекты памяти (a) и нелокальности (b) в контексте единого математического формализма [3]. Введение дробной производной $\nabla_a/\nabla t_a$ 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 $\langle \Delta r(t) \rangle$ растет с t как t^a . Параметр a имеет смысл фрактальной размерности «активного времени», в котором реальные блуждания частиц выглядят как случайных процесс; интервал активного времени пропорционален t^a [3]. В свою очередь показатель $2b$ в уравнении (1) учитывает мгновенные скачки частиц («полеты Леви») из одной области в другую. Таким образом, отношение показателей a/b дает отношение частот контактов СБФВ и «полетов Леви». Величину b в первом приближении можно принять постоянной и тогда отношение a/b будет обратно пропорционально времени ожидания реализации химической реакции. Величина a/b равна [3]: , (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]: , (3) где n – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [5]: , (4) где s_T – предел текучести, E – модуль упругости. Для линейных

полимеров фрактальная размерность макромолекулярного клубка D_f рассчитывается согласно уравнению [5]: . (5) Далее можно определить величину ds с помощью соотношения [6]: . (6) В случае горения образца полимерного материала степень конверсии Q этой реакции можно определить следующим образом. Как известно [6], продолжительность процесса горения $t_{гор}$ определяется следующим образом: , (7) где $l_{гор}$ – глубина выгорания полимерного материала, D – его коэффициент диффузии. Затем величина Q определяется как отношение: , (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 $t_{зат}=4,5$ с. Расчет величины D (D_n) для нанокompозитов можно выполнить в рамках модели процессов газопереноса согласно уравнению [6]: , (9) где λ – доступная для диффузии доля нанокompозита и матричного полимера, соответственно, d_m – диаметр молекулы газа-диффузанта, равный $3,0 \text{ \AA}$ для O_2 [6]. Относительная доля доступного для диффузии полимерного материала адост равна [6]: , (10) где $j_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (нанокластеров), $(j_n + j_{mf})$ – суммарная объемная доля наноаполнителя и межфазных областей. Очевидно, для ПВХ-пластиката $(j_n + j_{mf})=0$. Как известно [2, 3], пластины органоглины и формирующиеся на их поверхности межфазные слои образуют барьерный эффект, препятствующий горению нанокompозита. Величину $(j_n + j_{mf})$ можно оценить с помощью перколяционного соотношения [6]: , (11) где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно. Кроме того, барьерный эффект создаёт нанокластеры, которые, как и межфазные области, имеют плотноупакованную структуру [5]. Величина $j_{кл}$ рассчитана согласно уравнению [6]: , (12) где T_c и T – температуры стеклования и испытаний ПВХ-пластиката, соответственно. Для ПВХ-пластиката $T_c=348$ К [4], что дает величину $j_{кл}=0,272$ для $T=293$ К. Величину параметра a при условии $b=const=0,25$ можно определить согласно уравнению [6]: . (13) Однако в этом случае получить зависимость $Q(t)$, проходящую через начало координат, не удалось. Поэтому в качестве первого приближения было принято $b=const=0,5$ и тогда уравнение (13) примет вид: . (14) На рис. 1 приведена зависимость $Q(t)$ для процесса горения нанокompозитов ПВХ/ММТ. Как видно, эта зависимость линейна, проходит через начало координат (очевидное условие, поскольку $Q=0$ при $t_{зат}=0$) и аналитически описывается следующим образом: . (15) Рис. 1 - Зависимость степени конверсии Q при горении от фрактального времени для нанокompозитов 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 за счет увеличения показателя a (сравните уравнения (13) и (14)). Последний эффект получен за счет повышения показателя b , т.е., усиления процесса мгновенных скачков частиц («полетов Леви») из одной области в другую. Сочетание уравнений (7) и (9) позволяет теоретически оценить время затухания $t_{\text{зат}}$. Сравнение теории и эксперимента в форме зависимости $t_{\text{зат}}$ 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 $t_{\text{зат}}$ от массового содержания органоглины W_n для нанокомпозитов ПВХ/ММТ