

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 нанокомпозитов. Например, увеличение содержания органоглины приводит к снижению горючести, а эсфолиированная органоглина более эффективно подавляет способность к горению, чем интеркалированная [1, 2]. Целью настоящей работы является выяснение физического (структурного) смысла барьерного эффекта для нанокомпозитов 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].

Нанокомпозиты ПВХ/ММТ с содержанием органоглины 1-7 масс. % получены смешиванием в двухскоростном смесителе R600/HC 2500 производства фирмы "Diosna", конструкция которого обеспечивает турбулентное смешение с высокой степенью гомогенизации нанокомпозиции и продувку горячим воздухом. После интенсивного перемешивания пластиката 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 Haake, 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 нанокомпозитов на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Rap (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 ST-TCS 2000, производства ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [4].

Результаты и обсуждение Авторы [5] сформировали 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, представляющий собой отношение обобщенного коэффициента переноса и d. Введение дробных производных $\nabla^2_b/\nabla t^2_b$ и $\nabla^2_b/\nabla r^2_b$ позволяет учесть эффекты памяти (a) и нелокальности (b) в контексте единого математического формализма [5]. 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 [5]. Отличительной особенностью СБФВ служит отсутствие каких-либо заметных скачков в поведении частиц, при этом среднеквадратичное смещение $\langle \Delta r(t) \rangle$ растёт с t как t^a . Параметр a имеет смысл фрактальной размерности «активного» времени, в котором реальные блуждания частиц выглядят как случайный процесс: интервал активного времени пропорционален t^a [5]. 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 даёт отношение частот контактов СБФВ и «полетов Леви». Величина a/b равна [5]: , (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]: , (3) где n – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [6]: , (4) где sT – предел текучести, E – модуль упругости. Для линейных полимеров фрактальная размерность макромолекулярного клубка D_f рассчитывается согласно уравнению [6]: . (5) Далее можно определить величину d_s с помощью соотношения [6]: . (6) Величина параметра a рассчитывается следующим образом [7]: . (7) В случае горения образца полимерного материала степень завершенности Q этой реакции можно определить следующим образом. Как известно [7], продолжительность процесса диффузии t рассчитывается из уравнения: , (8) где $l_{гор}$ – глубина выгорания полимерного материала, D – его коэффициент диффузии. Затем величина Q определяется как отношение: , (9) где l – исходная толщина полимерного образца, равная 4 мм в рассматриваемом случае. Коэффициент диффузии D_m для матричного пластиката ПВХ можно определить из уравнения (8) в предположении, что фронт горения доходит до середины образца ($l_{гор}=2$ мм) и время ее достижения t равно экспериментальному значению времени затухания $t_{зат}=4,5$ с. Тогда $D_m=0,148 \cdot 10^{-7}$ см²/с, что согласуется с экспериментальными данными для ПВХ [7]. Расчет коэффициента диффузии D_n для нанокомпозитов можно выполнить в рамках мультифрактальной модели диффузии газов согласно уравнению [7]: , (10) где α и β – доступные для диффузии газов доли нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, d_m – диаметр молекулы газа-диффузанта, равный 3,0 Å для O₂ [7]. Относительная доля доступного для диффузии полимерного материала адост определяется следующим образом [7]: , (11) где $j_{кл}$, j_n и $j_{мф}$ – относительные доли областей локального порядка (нанокластеров), наноаполнителя и межфазных областей, через которые диффузия газов не реализуется в силу их плотной упаковки [7]. Очевидно, для матричного пластиката ПВХ ($j_n+j_{мф}=0$). Для нанокомпозитов ПВХ/ММТ величина ($j_n+j_{мф}$) определяется с помощью следующего перколяционного соотношения [6]: , (12)

где E_n и E_m – модуль упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно. Величина j_{kl} оценивается следующим образом [8]: , (13) где T_c и T – температуры стеклования и испытаний, соответственно. Для пластика ПВХ $T_c=348$ К [4], что дает величину $j_{kl}=0,272$ для $T=293$ К. Далее из уравнения (2) можно определить параметр b . На рис. 1 приведено соотношение $Q(b)^3$ (такая форма корреляции выбрана для ее линеаризации), которая показывает сильную зависимость горючести материала, выраженной показателем Q , от параметра b , характеризующего мгновенные скачки фронта горения («полеты Леви») из одной области образца в другую. Так, увеличение b в два раза приводит к пятикратному увеличению объема нанокompозита, подвергающегося горению. Соотношение $Q(b)$ аналитически описывается следующей эмпирической формулой: . (14) Рассмотрим структурную основу изменения b по мере вариации содержания органоглины. Расстояние между частицами органоглины l в первом приближении можно оценить из уравнения [6]: , (15) где j_n – объемное содержание органоглины, D_c – 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 эсфолиированной органоглины 100, 1 и 35 нм, соответственно. Величину j_n можно определить из хорошо известного уравнения [6]: , (16) где W_n – массовое содержание органоглины, ρ_n – ее плотность, оцениваемая следующим образом [6]: , кг/м³. (17) Рис. 1 - Зависимость степени завершенности горения Q от параметра b для нанокompозитов ПВХ/ММТ На рис. 2 приведена зависимость b от $l^{1/2}$ (такая форма указанной корреляции вновь выбрана с целью ее линеаризации), которая демонстрирует увеличение b по мере повышения расстояния между частицами органоглины и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением: , (18) где l дается в нм. Рис. 2 - Зависимость параметра b от расстояния между условными частицами нанонаполнителя l для нанокompозитов ПВХ/ММТ Уравнения (14) и (18) теоретически описывают экспериментальные зависимости горючести нанокompозитов полимер/органоглина от структуры нанонаполнителя. Так, увеличение содержания органоглины j_n приводит к уменьшению l и, соответственно, к снижению Q . Переход от эсфолиированной 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 b : уменьшение l 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.