

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Хархуш Анмар Аднан Хархуш

**Разработка термо- и огнестойких композиционных наноматериалов
на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с наночастицами
оксидов металлов**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научные руководители:

д.х.н., проф. Королёва М.Ю.,

чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. **Юртов Е.В.**

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Процессы горения и деструкции полимерных материалов	10
1.2. Термическая стабильность полиэфирных смол.....	15
1.3. Принципы снижения воспламеняемости полимерных материалов	18
1.4. Виды антипиренов	20
1.4.1. Галогенсодержащие соединения	21
1.4.2. Фосфорсодержащие соединения	22
1.4.3. Азотсодержащие соединения.....	24
1.4.4. Вспучивающиеся антипирены	25
1.4.5. Соединения металлов	26
1.5. Наночастицы, как замедлители горения	29
1.6. Способы получения наночастиц соединений металлов.....	33
1.6.1. Методы получения наночастиц оксида цинка	34
1.6.2. Методы получения наночастиц оксида алюминия.....	37
1.6.3. Методы получения наночастиц оксида меди.....	39
1.6.4. Синтез наночастиц оксидов металлов с оболочкой из диоксида кремния	40
1.7. Получение композиционных наноматериалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол	42
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	46
2.1. Реактивы и материалы	46
2.2. Методики получения наночастиц.....	47
2.2.1. Получение наночастиц оксида цинка сферической формы	47
2.2.2. Получение наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы.....	50
2.2.3. Получение наночастиц оксида алюминия.....	52
2.2.4. Получение наночастиц оксидов металлов с оболочкой из оксида кремния	54
2.3. Получение композиционных наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы	56
2.4. Методы исследований наночастиц и композиционных материалов	61
2.4.1. Сканирующая электронная микроскопия	62
2.4.2. Просвечивающая электронная микроскопия	63
2.4.3. Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием (ИК-Фурье)	64
2.4.4. Рентгеновская дифрактометрия	64

2.4.5. Термогравиметрический анализ	64
2.4.6. Определение скорости горения	65
2.4.7. Определение коксового остатка	66
2.4.8. Элементный анализ образцов	66
2.4.9. Испытание наокомполитов на прочность при изгибе.....	67
2.4.10. Испытание наокомполитов на прочность при сжатии.....	67
2.4.11. Испытание наокомполитов на прочности при растяжении	68
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	69
3.1. Синтез и исследование свойств наночастиц оксида цинка.....	69
3.1.1. Наночастицы оксида цинка сферической формы.....	69
3.1.1.1. Влияние концентрации гидроксида натрия на свойства синтезируемых наночастиц оксида цинка	69
3.1.1.2. Влияние поверхностно-активных веществ - олеата натрия и лаурилсульфата натрия на свойства наночастиц оксида цинка	73
3.1.2. Наночастицы оксида цинка стержнеобразной формы	78
3.1.3. Влияния температуры отжига на морфологию наночастиц оксида цинка	80
3.2. Синтез и исследование свойств наночастиц оксида алюминия	82
3.2.1. Влияние концентрации карбоната натрия на морфологию и размеры наночастиц оксида алюминия.....	82
3.2.2. Влияние поверхностно-активного вещества - олеата натрия на морфологию и размеры наночастиц оксида алюминия.....	85
3.2.3. Влияние глицерина на морфологию и размеры наночастиц оксида алюминия	88
3.2.4. Влияние продолжительности синтеза на размеры наночастиц оксида алюминия	90
3.3. Синтез и исследование свойств наночастиц Cu_2O	94
3.4. Получение наночастиц оксидов металлов с оболочкой из оксида кремния .	95
3.4.1. Наночастицы оксида цинка с оболочкой из оксида кремния.....	95
3.4.2. Наночастицы оксида алюминия с оболочкой из оксида кремния	98
3.5. Получение наокомполитов с частицами оксидов металлов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы	103
3.5.1. Наокомполиты с частицами оксидов металлов с оболочкой из оксида кремния	103
3.5.2. Наокомполиты с наночастицами оксидов металлов и полифосфатом меламина	105
3.6. Влияния добавок наночастиц и полифосфата меламина на огне- и термостойкость наокомполитов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы	106

3.6.1. Влияние композиций полифосфата меламина и наночастиц оксида цинка на скорость горения.....	106
3.6.2. Влияние композиций наночастиц оксида алюминия и оксида алюминия совместно с полифосфатом меламина на скорость горения	111
3.6.3. Сравнение влияния композиций наночастиц на скорость горения ...	113
3.6.4. Влияние композиций наночастиц ZnO, Al ₂ O ₃ и полифосфата меламина на образование коксового остатка.....	116
3.6.5. Влияние композиций наночастиц ZnO@SiO ₂ и Cu ₂ O с полифосфатом меламина на образование коксового остатка.....	120
3.7. Анализ термической деструкции нанокompозитных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы	121
3.8. Исследование морфологии и состава карбонизированного остатка, образовавшегося при горении	127
3.9. Изучение механических свойств композитных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с наночастицами ZnO, ZnO@SiO ₂ с Cu ₂ O совместно с полифосфатом меламина	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	138

Введение

Актуальность работы

Композиционные материалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол (НПЭС) применяются во многих областях промышленности: авиационная, железнодорожная, строительная. Использование данных материалов широко распространено за счет их уникальных свойств, таких как массовый промышленный выпуск, положительные механические показатели и низкая стоимость. Однако существует и главный недостаток – низкие показатели огнестойкости таких материалов. Горение композитов на основе НПЭС сопровождается деструкцией с образованием токсичных веществ. Например, выброс монооксида углерода (СО) с образованием токсичных газообразных углеводородных соединений, которые являются причиной гибели при пожарах в 80% случаев. Также во время горения происходит плавление и образование капель расплавленного полимера, вследствие чего значительно увеличивается площадь горения. Следовательно, встает вопрос о необходимости создания огне- и термостойких композиционных материалов, пригодных для использования в областях, которые предъявляют повышенные требования к пожаробезопасности материалов. Одним из способов повышения огне- и термостойкости является введение замедлителей горения – антипиренов. Самая главная задача - разработать композитный полимерный материал на основе полиэфирной смолы, термостойкий и устойчивый к горению, с сохранением механических свойств смолы. Как известно, при разработке термостойкого композитного полимерного материала требуется добавление большого количества антипиренов, и это приводит к ослаблению полимерных связей и ухудшению механических свойств. Поэтому актуальной задачей стала разработка термостойкого нанокompозита, устойчивого к горению и не теряющего механических свойств полиэфирной смолы, а также снижение выделения токсичных газов в процессе сгорания. Поэтому в данной работе были исследованы наночастицы (НЧ) следующих оксидов металлов: ZnO,

Al_2O_3 , Cu_2O , ZnO@SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ в качестве антипиренов, так как они наиболее эффективны для снижения токсического эффекта при горении. Было изучено влияние НЧ оксидов металлов, которые являются нетоксичными, доступными в качестве кокс катализаторов. Была проведена модификация их поверхности путем нанесения оболочки из оксида кремния для получения хорошего распределения НЧ в полимерной матрице, так как хорошее распределение снижает их агломерацию, а их синергетический эффект увеличивается по сравнению с обычными антипиренами, такими как полифосфат меламина (ПФМ). Были использованы небольшие количества НЧ оксида меди, так как использование НЧ Cu_2O полезно для увеличения коксообразования. Cu_2O также играет роль в превращении CO в CO_2 в окислительно-восстановительном цикле. Включение НЧ оксидов металлов в композит на основе НПЭС изменяет способ его разложения и процесс коксообразования. Следовательно, использование НЧ оксидов металлов Al_2O_3 , ZnO , Cu_2O и ZnO@SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ улучшает эффективность коксообразования.

Степень разработанности темы исследования

Степень разработанности. Вклад в исследования подтверждается научными трудами российских и зарубежных авторов в области разработки огне- и термостойких нанокompозитных материалов. Однако, несмотря на опубликованные исследования на сегодняшний день проблема создания доступных и эффективных полимерных композиций с пониженной горючестью полностью не решена и является актуальной.

Цель исследования

Разработка термо- и огнестойких нанокompозиционных материалов на основе НПЭС с использованием НЧ различных оксидов металлов в качестве замедлителей горения.

Основные задачи

1. Модификация методов и синтез НЧ оксида цинка сферической и стержнеобразной формы и изучение влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ): олеата натрия и лаурилсульфат натрия на морфологию и размер НЧ оксида цинка;
2. Синтез НЧ оксида алюминия и установление влияния основных параметров синтеза (время синтеза, и pH) на образование частиц, изучение влияния олеата натрия и глицерина на морфологию и размер НЧ оксида алюминия;
3. Синтез НЧ Cu_2O ;
4. Получение НЧ со структурой ядро-оболочка: ZnO@SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$;
5. Получение нанокomпозиционных материалов на основе НПЭС методом химического отверждения;
6. Изучение совместного влияния ПФМ и НЧ ZnO различной формы, частиц ZnO@SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ на термо- и огнестойкие свойства нанокomпозита на основе НПЭС.

Научная новизна

1. Впервые получены огне- и термостойкие полимерные композиционные материалы на основе НПЭС, содержащие частицы ZnO@SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ и Cu_2O с ПФМ.
2. Установлено, что полимерные нанокomпозиционные материалы, содержащие в качестве замедлителей горения 6 мас.% ПФМ, 1,9 мас.% частиц ZnO@SiO_2 и 0,1 мас.% НЧ Cu_2O или 6 мас.% ПФМ, 1,8 мас.% частиц $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ и 0,2 мас.% НЧ Cu_2O , самозатухают в начале горения.
3. Установлена роль НЧ Cu_2O в процессе горения полимерных нанокomпозитов на основе НПЭС. Показано, что при увеличении концентрации НЧ Cu_2O от 0,1 до 0,5 мас.% возрастает образование коксового остатка, который создает термо- и огнестойкий барьер, приводящий к самозатуханию полимерного нанокomпозита.

Практическая значимость работы

1. Разработаны составы нанокompозитов на основе НПЭС, содержащие НЧ оксидов металлов, частицы оксидов металлов со структурой ядро-обложка, обладающие повышенными термо- и огнестойкими свойствами.

2. Показана перспективность использования композиции антипиренов, состоящей из 6 мас.% ПФМ, 1,9 мас.% частиц $ZnO@SiO_2$ и 0,1 мас.% НЧ Cu_2O . Полимерные материалы на основе НПЭС, содержащие эти огнезамедляющие добавки обладают хорошими термическими свойствами и самозатухают с сохранением механических свойств.

Методология и методы исследований

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по изучаемой проблеме и общепринятыми методами проведения лабораторных исследований (экспериментов).

Положения, выносимые на защиту

1. Увеличение огне- и термостойкости полимерных композиционных материалов на основе НПЭС за счет введения НЧ ZnO , Al_2O_3 и комбинации частиц со структурой ядро-обложка $Al_2O_3@SiO_2$, $ZnO@SiO_2$ с НЧ Cu_2O и ПФМ.

2. Синергетическое влияние НЧ оксидов металлов и ПФМ на огне- и термостойкие свойства нанокompозитов на основе бесстирольной полиэфирной смолы.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), ДСК-ТГА, ИК-Фурье спектроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ (РФЛА)), механические испытания полимерных нанокompозитов, воспроизводимостью результатов экспериментов. Интерпретация методов исследования основана на современных представлениях о свойствах НЧ и их влиянии на термо- и огнестойкие свойства полимерных материалов. Полученные закономерности согласуются с

результатами других авторов, изучающих влияние частиц оксидов металлов на термо- и огнестойкие свойства композитов на основе полимерных материалов.

Апробация результатов исследования

Основные результаты исследований были доложены на Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии Москва «МКХТ-2018», «МКХТ-2019» и «МКХТ-2020»; Международной конференции "Экстракция и мембранные методы в разделении веществ" (Москва, 2018); 2nd Scientific-practical conference of Russian and Croatian scientists in Dubrovnik (Moscow, 2020); Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности» (Москва, 2020); X и XI Ежегодных конференциях Нанотехнологического общества России (Москва, 2019 и 2020); 2nd International conference in physical science and advanced materials (Дубай, 2020).

Публикации

По полученным результатам опубликовано 12 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК и Scopus.

Личный вклад

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов, формулировании выводов. Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 163 страницах, включая 28 таблиц и 75 рисунков. Библиографический список насчитывает 250 наименований. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы.

1. Литературный обзор

1.1. Процессы горения и деструкции полимерных материалов

Полимеры являются горючими материалами, так как их химическая структура состоит в основном из углерода и водорода [1]. Полимеры в основном классифицируют на углеродсодержащие (полиолефины), кислородсодержащие (полиэфиры), азотсодержащие (полиамиды), хлорсодержащие (поливинилхлорид) и фторсодержащие полимеры (политетрафторэтилен) [2,3]. Горение полимеров представляет собой сложный физико-химический процесс, включающий химические реакции разложения полимера в конденсированной фазе, и процессы тепломассопереноса. Как известно, при устойчивом пожаре устанавливается «огненный треугольник», т.е. имеется наличие трех основных элементов: топливо (горючие вещества, а также горючие летучие вещества, выделившиеся из термически разлагаемого вещества, богатого углеродом), тепло (внешний источник, приводящий к нагреванию и воспламенению, или экзотермическое окислительное разложение топлива) и кислород (содержится в воздухе). Полимерные материалы при воздействии достаточного количества тепла разлагаются с образованием горючих газов, которые смешиваются с кислородом окружающего воздуха с образованием горючей смеси. Воспламенение происходит либо самопроизвольно, если температура является достаточной для самовоспламенения, либо при более низкой температуре (температуре вспышки) из-за внешнего источника (пламени или искры) [4].

На рисунке 1.1 приведен самоподдерживающийся цикл горения, при котором происходит стабилизация разложения полимера при температуре выше, чем требуется для поддержания концентрации летучих веществ в пределах воспламеняемости [5].

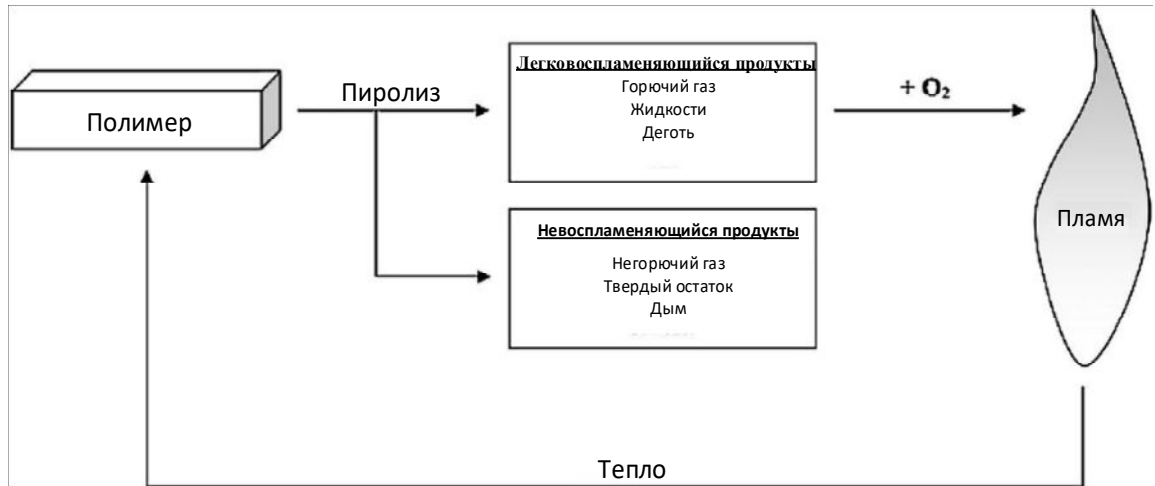


Рисунок 1.1 – Цикл горения полимеров [5].

Работы [6-8] описывают этапы развития пожара. Согласно рисунку 1.2, пожар может преодолеть несколько этапов роста:

Зажигание: источник топлива воспламеняется, когда горючие продукты смешиваются с кислородом из окружающего воздуха, и подвергается длительному сгоранию. Смесь либо самовоспламеняется при достижении температуры самовоспламенения, либо загорается «вспышкой» из-за наличия внешнего пламени или искры. В результате возникает пламя, выделяющее тепло, часть которого передается обратно на поверхность топлива, поддерживая образование легковоспламеняющихся летучих веществ.

Рост: огонь возрастает при наличии достаточного количества топлива и кислорода, вызывая постоянное повышение температуры. Начальный рост пожара в основном зависит от самого топлива. На этой стадии материалы, подвергающиеся воздействию пламени, разлагаются с выделением летучих продуктов, температура превышает 350-500 °С.

Вспышка: Вспышка происходит, когда весь горючий материал участвует в пожаре. Неконтролируемый огонь быстро распространяется, что приводит к увеличению температуры, а это ведет к возгоранию близлежащих материалов (при

передаче тепла). Обычно вспышка происходит, когда средняя верхняя температура газа превышает приблизительно 600 °С.

Полностью развитый огонь: скорость тепловыделения и температура достигают своего пика, за счет этого полностью развивается пожар. Пиковая температура составляет 900-1000 °С и может достигать 1200 °С. Считается, что пожар на этой стадии контролируется вентиляцией: если в отсеке есть отверстия, несгоревшее топливо будет вытекать (следуя потоку газа) и, возможно, сгорать за его пределами.

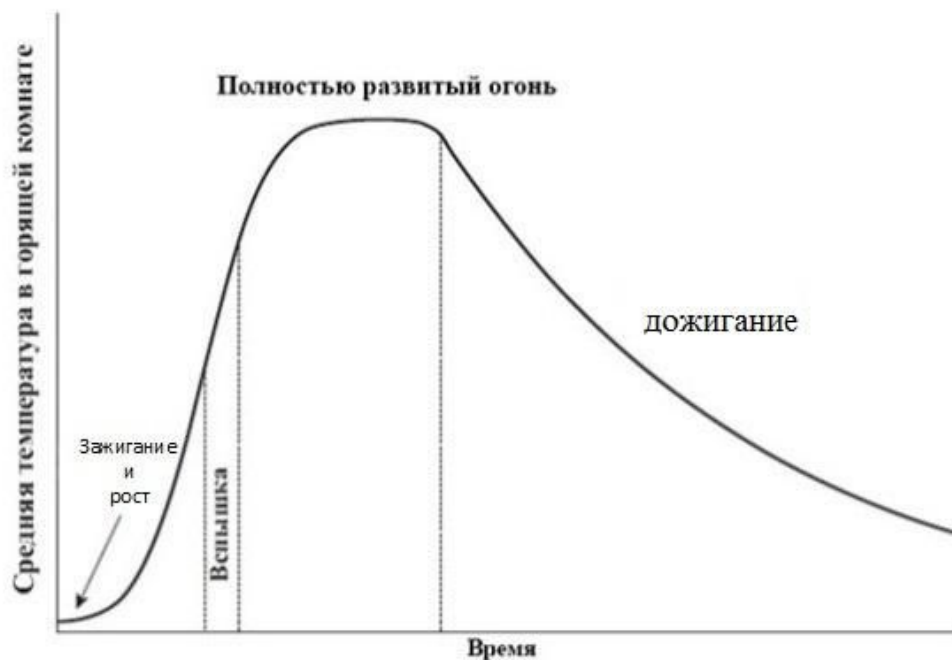


Рисунок 1.2—Схематическое изображение развития пожара в зависимости от времени [7].

В работе [8] объяснено использование различных огнезащитных добавок и механизмов их действия. Основное внимание было уделено полимерным нанокомпозитам: возникновение физического барьера из НЧ и влияние барьера на характеристики термостойкости и воспламеняемости.

Основными механизмами термического разложения полимеров являются следующие: (1) случайный разрыв цепи в случайных местах на более мелкие фрагменты; (2) отрыв боковых-группа, прикрепленных к основной цепи полимера;

(3) деполимеризация, при которой полимер разлагается до мономера или сомономеров, составляющих сополимер [9-11]. Способ разложения полимеров является результатом сочетания воздействия тепла и кислорода. Следовательно, разложение можно разделить на термическое разложение без окисления и термическое разложение с окислением. В первом случае разрыв цепи происходит из-за воздействия только температуры, что приводит к различной степени деполимеризации материала. Основные факторы, влияющие на начальный разрыв, включают присутствие атомов кислорода в основной цепи полимера, а также наличие химических дефектов (например, слабых связей) в полимерных цепях. При термическом разложении с окислением полимер реагирует с кислородом воздуха, образуя продукты с низкой молекулярной массой (карбоновые кислоты, спирты, альдегиды и т. д.) и/или реакционноспособные частицы (H^{\bullet} и OH^{\bullet}), придающие высокую скорость фронту пламени, что приводит к быстрому распространению пламени. При протекании реакции рекомбинации макромолекулярных радикалов окислительное термическое разложение может также привести к сшивке. С точки зрения воспламеняемости полимеры, подвергающиеся неупорядоченному расщеплению и деполимеризации, обычно более воспламеняемы, чем полимеры, которые подвергаются сшиванию или удалению боковых групп при нагревании.

В работах [12-14] были рассмотрены пять зон горения полимерных материалов, на рисунке 1.3 продемонстрирована схема процесса горения.

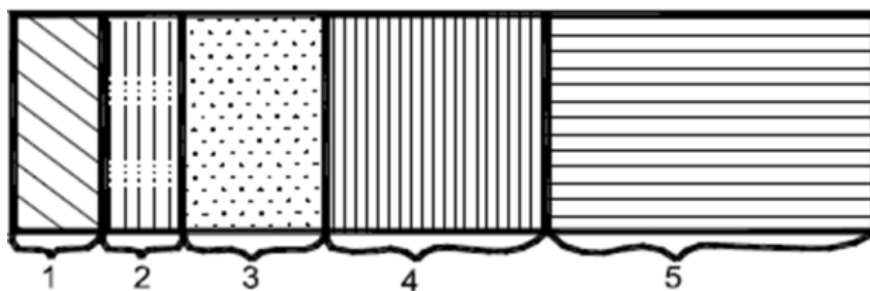


Рисунок 1.3 – Схема процесса горения (по зонам): 1-зона пиролиза (приповерхностный слой); 2-поверхностная зона (поверхностный слой); 3-предпламенная (газовая) зона; 4-зона пламени; 5-Зона догорания [14].

Для каждой зоны существует свой временной этап. Определены следующие стадии: нагревание, разрушение полимера, термическое разложения полимерного материала при воспламенении продуктов, образующиеся газы при сгорании и дожигании. Во время прогрева до температуры начала физико-химического превращения полимерного материала появляется конденсированная фаза, которая в данном состоянии является первичной реакцией деструкции (деполимеризация, дегидратация и др.). Деструкция происходит с разрыва наиболее слабых связей в мостиковых группах, которые соединяют гетероциклы или ароматические кольца.

Предпламенная зона – это темная зона в пламени которой образуются низкомолекулярные продукты пиролиза полимерных материалов, соответствует в.

Зона пламени — это зона в которой происходит, нагрев до максимальной температуры и эмиссии света и сопровождается основным тепловыделением,

Зона догорания, это зона в которой происходит дальнейшее окисление продуктов реакции и их реакции при догорании.

Во время фаз сгорания полимера выделяются газы и токсичные продукты, вызывающее вредное воздействие на здоровье людей. В процессе горения наиболее опасными продуктами горения являются циановодород, монооксид углерода, хлор, диоксид углерода, хлороводород, сероводород, оксиды азота, фосген. В работе [14] рассмотрены индексы токсичных газов и летальные концентрации, которые показаны в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Индексы токсичности продуктов разложения и горения полимерных материалов [14]

Вещество	Летальные концентрации, г/м³	Индексы токсичности
Монооксид углерода	6,0	0,12
Диоксид углерода	162,0	2,08
Хлороводород	4,5	3,62
Циановодород	0,3	40,17
Сероводород	1,1	13,79
Оксиды азота	1,0	48,21
Хлор	0,7	45,28
Фосген	0,2	220,9

Токсичные вещества - диоксид и монооксид углерода, хлороводород и циановодород, оксид азота, фосген, хлор, которые выделяются из полимерных материалов при горении считаются наиболее опасными веществами при горении для жизни и здоровья человека.

1.2. Термическая стабильность полиэфирных смол

НПЭС представляют собой смеси, которые содержат полиэфирные форполимеры, несущие ненасыщенные группы, а также стирол. Данные группы представляют собой реакционноспособные растворители, которые сольбилизируют форполимеры и обеспечивают радикальное сшивание в процессе полимеризации [15,16]. Их химическая структура представлена на рисунке 1.4 Ненасыщенная полиэфирная цепь обычно состоит из гликоля (чаще диэтиленового или пропиленгликоля), малеинового ангидрида, который добавляет ненасыщенные

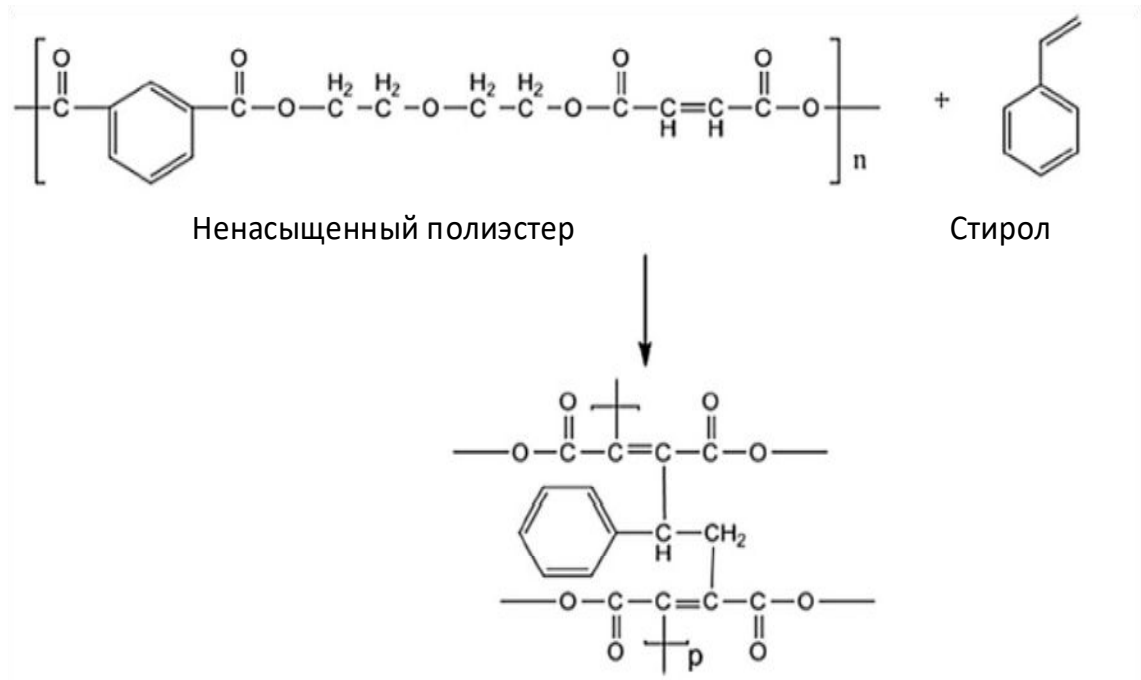


Рисунок 1.4 – Химическая структура ненасыщенного полиэфира и реакция сшивания со стиролом.

фрагменты в основную цепь, и реагирует с гликолем с образованием сложных эфиров и ангидрида (обычно ортофталевого или изофталевого), который, подобно малеиновому ангидриду, реагирует с гликолем с образованием сложных эфиров. НПЭС легко перерабатываются и обладают хорошими механическими, водостойкими и коррозионными свойствами. Относительно низкая стоимость делают их идеальными для применения в морской, автомобильной и строительной сферах [17]. Недостаток ненасыщенных полиэфира состоит в том, что они имеют плохие огнестойкие свойства, так как состоят из ароматических соединений, связанных относительно длинными алифатическими цепями. Выброс стирола во время обработки и термического сгорания является серьезной экологической проблемой из-за токсичности стирола. Кроме того, высокая воспламеняемость стирола является причиной воспламенения полиэфира, поскольку процесс зажигания начинается, когда образующийся в результате термического разложения полиэфира источник тепла вступает в контакт со стиролом. Часть этого тепла

передается на поверхность полимера, поддерживая поток легковоспламеняющегося стирола, который питает пламя [18]. Большинство сложных полиэфиров начинают разлагаться при температуре выше 200 °С, причем основная стадия потери массы происходит при температуре от 300 до 400 °С, а при 600 °С остается кокс [19]. Исходя из множества источников известно, что термическая деструкция НПЭС протекает в две или три стадии [20, 21-24]. На первой стадии происходит элиминирование фталевого ангидрида при температуре 200 °С [21-23]. Процесс образования фталевого ангидрида может происходить и при более высоких температурах. Механизм образования ангидрида полностью еще не изучен. Существует ряд теорий о его формировании, например, фталевый ангидрид элиминируется из основной цепи полиэфира с последующей рекомбинацией двух радикалов с образованием эфирной группы [23]. Также возможно β -элиминирование, в котором образуется кислота, после дегидратации образуются ангидрид [25]. Тем не менее в некоторых исследованиях не обнаружены другие продукты разложения, которые тоже должны были образоваться, как и фталевый ангидрид, если учитывать теории, описанные выше. Учитывая первый предложенный механизм, должно происходить образование следующих соединений: 3-фенил-2-пропеновая кислота или диэтиленгликоль, или учитывая второй – летучие соединения. Возможен другой механизм, в котором деструкция начинается с гомолитического расщепления связи рядом с эфирной группой и формированием свободных радикалов [23]. Затем реорганизация связей и взаимодействие с водородом приводит к образованию фталевого ангидрида и гидроксиэфирных соединений. Вторая и третья стадии деструкции НПЭС связаны с разрывом поперечных связей, а также слабых связей, присутствующих в линейных цепях [22-27]. Выявлено, что вторая и третья стадии деструкции смолы протекают при температурах около 350 и 390 °С. Сегмент сложного полиэфира разлагается в связи с разрывом сложноэфирной группы с последующими реакциями отщепления водорода. Образующиеся продукты реагируют с другими

фрагментами форполимерной цепи, за счет которых происходит последующая деструкция.

Продукты термической деструкции полиэфирной смолы рассмотрены в нескольких работах [27,28]. Фталевый ангидрид служит одним из основных продуктов разложения главной полиэфирной цепи. Следующий основной продукт деструкции – стирол, если его применять как растворитель смолы.

Выделение стирола является наибольшим токсикологическим риском. Например, Министерство здравоохранения США объяснило это возможной канцерогенной природой стирола. Фталевый ангидрид приводит к риниту, астме, и хроническому бронхиту. Более того, в процессе горения образует угарный газ (СО), вызывающий отравление даже при небольших концентрациях - порядка 30 мг/м³, а также смерть, вследствие своей чрезвычайной токсичности. Основная причина гибели людей при пожарах – вдыхание данного газа.

1.3. Принципы снижения воспламеняемости полимерных материалов

Пожарная опасность характеризуется несколькими факторами: дымообразованием, горючестью и токсичностью образующихся газов. Дымообразование полимерных материалов происходит при их горении и разложении. Основным фактором риска сгорания и термического разложения полимеров является выделение токсичных продуктов при горении, в том числе оксида углерода, акролеина, производных бензола и других ядовитых веществ [29-31]. На самом деле опасность образования дыма и выделение токсичных газов во время горения представляет главную причину летальных исходов [32]. На практике успешные стратегии по улучшению характеристик полимерного материала достигаются либо (1) механическим смешением подходящего огнестойкого соединения с полимерным материалом в процессе получения, либо (2) химическим включением антипиренов в полимер во время синтеза (путем сополимеризации) или посредством химической модификации, предварительно сформированного

полимера с использованием реакционноспособного компонента. Первая категория антипиренов, которые называются аддитивными антипиренами, не предназначена для взаимодействия с полимером при термическом разложении полимера. Поэтому такие антипирены подходят при небольшом уровне пожара, а при его увеличении не являются эффективными. С другой стороны, реактивные антипирены, которые составляют вторую категорию антипиренов, интегрированы в полимерные цепи. Этот способ предлагает несколько преимуществ по сравнению с теми, которые являются просто добавками. Благодаря тому, что их включение происходит во время полимеризации, они могут быть гомогенно диспергированы, предотвращая образование отдельной фазы, что вызывает проблемы при переработке полимера. Кроме того, поскольку «смешивание» происходит на молекулярном уровне, реактивные антипирены по своей природе неподвижны в полимере и, таким образом, менее подвержены потерям во время эксплуатации из-за миграции на поверхность полимера [33-35].

Независимо от типа антипирены (аддитивные или реактивные) влияют на цикл горения посредством физических или химических способов действия.

Существуют главные физические механизмы, с помощью которых можно препятствовать сгоранию:

- эндотермические реакции (теплоотвод), способствующие охлаждать субстрат до температуры ниже той, которая необходима для поддержания горения;
- Выработка инертных газов, уменьшающие подачу кислорода на поверхность горящего полимера. С помощью данного механизма пламя ослабевает и уменьшается на счет недостаточного количества окислителя;
- Образование защитного покрытия, благодаря которому уменьшается количество тепла, передаваемого полимеру; препятствует диффузии кислорода в зону разложения и выходу летучих легковоспламеняющихся газов, образующихся во время разложения полимера.

Возможно химическое действие антипиренов:

- Ингибирование реакций окисления, которые происходят в газовой фазе, путем улавливания частиц свободных радикалов (особенно $\text{H}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$), образующихся вследствие разложения полимера. Водородные радикалы ответственны за реакцию разветвления цепи, при протекании которой происходит сгорание топлива ($\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{O}\cdot$). Гидроксильные радикалы участвуют в экзотермической реакции ($\text{OH}\cdot + \text{CO} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO}_2$) разложения полимера, обеспечивая, в свою очередь, большую часть энергии, необходимую для сохранения пламени. Эти высокореактивные вещества реагируют со специфическими радикалами, выделяемыми антипиренами, с образованием менее реакционноспособных или даже инертных молекул.
- Формирование углеродистого (стекловидного) слоя на поверхности полимера путем стимулирования низкоэнергетических твердотельных реакций, которые приводят к карбонизации полимера вместо образования летучих веществ. Этот слой работает как физический изолирующий барьер между газовой и конденсированной фазами.
- Антипирен способен приводить к разрушению и течению полимера, что может повлечь за собой выход полимера из зоны воздействия пламени [36-39].

1.4. Виды антипиренов

Как говорилось ранее, существует ряд основных подходов к снижению горючести полимерных материалов. Одним из эффективных из них является введение в состав композита замедлителей горения различной природы. Однако выбор состава и концентрации антипиренов является трудной задачей, решить которую необходимо опытным путем. При решении данной задачи необходимо учитывать условия эксплуатации полимерных материалов. Существует несколько типов антипиренов, представленных далее.

1.4.1. Галогенсодержащие соединения

Антипирены на основе галогенсодержащих соединений являются одним из самых разнообразных видов добавок. Они функционируют в газовой фазе, удаляя свободные радикалы и, таким образом, снижая скорость тепловыделения [40, 41].

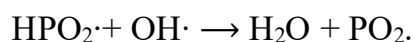
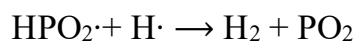
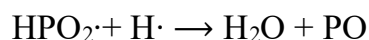
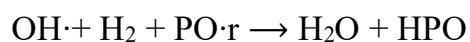
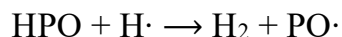
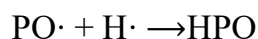
Самыми распространенными представителями галогенированных антипиренов принято считать хлор-, бром-, фтор- и йодсодержащие соединения. Из этой группы хлор и бромсодержащие соединения являются наиболее широко используемыми представителями, так как эффективность действия и стабильность являются двумя основными факторами, определяющие тип соединения, которое можно использовать в качестве антипирена. Соединения на основе фтора и йода не применяются в виду их неспособности участвовать в процессе сгорания полимера ввиду того, что фторированные органические вещества являются более стабильными в отличие от множества коммерческих полимеров, и не выделяют радикалы фтора или фтористого водорода при температуре разложения полимеров [42-44]. Галогенсодержащие соединения применяются с другими антипиренами, совместное действие которых приводит к синергетическому усилению действия антипиренов. Такими синергистами являются, например, антипирены на основе фосфора и триоксида сурьмы [45]. Составы, основанные на синергизме этих соединений, широко применяются для повышения огнестойкости различных полимеров, таких как полиолефины, полистирол, полиамиды, полиэфиры, полиуретаны и т. д. Триоксид сурьмы работает в газовой фазе. Во время пиролиза галогениды водорода, которые выделяются при саморазложении галогенированного соединения, а также при взаимодействии с триоксидом сурьмы и/или с полимером, вступают в реакцию с галогенидами сурьмы Sb_2O_3 [46]. Однако применение галогенсодержащих соединений ограничено ввиду их экологической небезопасности и токсичности. К примеру, полибромированные дифенилэфиры являются стойкими органическими загрязнителями, которые могут накапливаться в опасных концентрациях в организме человека и проявлять гепато-, нефро-,

гонадотоксичные свойства [47]. Бромированные дибензофураны являются модуляторами экспрессии генов, связанных с ядерным X- стероидным рецептором, ответственным за биосинтез половых гормонов [48]. Кроме того, хлорсодержащие антипирены способны образовывать токсичные продукты в процессе горения. В работах [49-51] продемонстрировано, что галогеновые соединения выделяют большое количество токсичных веществ, образующихся в процессе сжигания и использовании полимеров с данными антипиренами в повседневных условиях. Галогенсодержащие антипирены не только не способны решить главную проблему воспламеняемости полимерных материалов из-за токсичности продуктов сгорания, но и усугубляют ее.

1.4.2. Фосфорсодержащие соединения

Антипирены на основе фосфора активно применяют с термопластами и терморезистивными материалами [52]. Огнезащитные составы на основе фосфора включают различные продукты, такие как элементарный красный фосфор, неорганические фосфаты, фосфиты, фосфиноксиды и хлороорганические фосфаты, которые активны в конденсированной и/или газовой фазе [53]. Соединения фосфора способны функционировать в твердом полимере или в газовой фазе и в обеих фазах одновременно. Рассматривая действие в твердой фазе полимера, считается, что фосфорсодержащие антипирены значительно эффективнее в кислородсодержащих или азотсодержащих полимерах, которые могут быть либо гетероцепными полимерами, либо полимерами с этими элементами в боковых цепях. Генерируя фосфорные ангидриды фосфорной и родственных кислот, которые действуют как дегидратирующие агенты, соединения фосфора реагируют полимерами, приводя к образованию кокса, так как реакции дегидратации способствуют образованию двойных связей, с помощью которых при повышенных температурах образуются сшитые или карбонизированные структуры [54]. Кислоты, выделяющиеся при разложении химических веществ на основе фосфора,

могут на конденсированной фазе образовывать тонкое стеклообразное или жидкое защитное покрытие, снижая тем самым диффузию кислорода, а также тепломассоперенос между газом и конденсированной фазой. Этот стекловидный остаток может также покрывать кокс, делая его более прочным и плотным [55,56]. Кроме замедления распространения огня в конденсированной фазе, фосфорные добавки эффективно работают в газовой фазе, улавливая свободные радикалы. Летучие соединения фосфора являются одними из наиболее эффективных ингибиторов горения, которые снижают концентрацию атомов водорода в пламени, тем самым гася его [57-59]:



Неорганическими соединениями фосфора являются красный фосфор, полифосфата аммония (ПФА), дигидрофосфат аммония, фосфин, оксиды фосфора и др [60,61]. ПФА используется во вспучивающихся составах [62, 63].

Многие органические фосфорсодержащие соединения обладают антипиреновыми свойствами, однако не все из них коммерчески успешны [64]. Существует три основные группы органических фосфорных наполнителей, которые обычно используются:

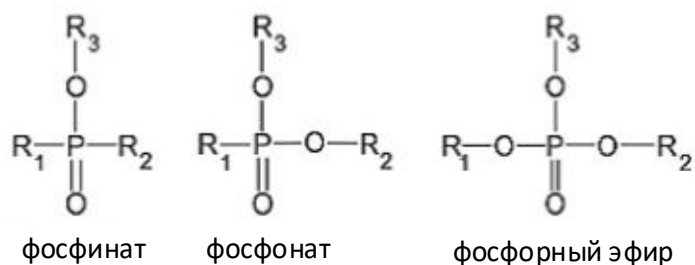


Рисунок 1.5– Химическая структура органических фосфорных антипиренов [64].

В качестве примеров фосфорсодержащих антипиренов могут быть алкилфосфонаты, эфиры фосфорных кислот (трикрезилфосфат, крезилдифенилфосфат и пр.), триарилфосфаты [65-68].

1.4.3. Азотсодержащие соединения

Азотсодержащие соединения - это один из наиболее безопасных для окружающей среды типов огнезащитных составов, так как при их включении в состав полимерного материала не образуется большое количество дыма и не выделяются побочные продукты диоксина и галогена при сгорании [69]. Меламин и производные меламина являются наиболее важными антипиренами на основе соединений азота. Азотсодержащие антипирены применяются для повышения огнестойкости, в первую очередь, полиамидов и полиолефинов (и полиуретанов), но обычно они не очень эффективны для других полимеров [70]. Меламин является термостабильным веществом, содержащим 67% азота по массе. Имеет высокую термостойкость, используется в полиуретановых пенах и вспучивающихся покрытиях [71]. Меламин разбавляет кислород и горючие газы и приводит к образованию термически стабильного конденсата. Мелем (2,5,8-триамино-1,3,4,6,7,9,9b-гептаазафенален эффективен для замедления горения [72]. Меламиновый антипирен применяется в роли вспенивающего агента и антипирена во вспучивающихся покрытиях, эластомерах и пластиковых составах, а также в эластичных пенополиуретанах [72]. Выяснено, что соли, такие как цианурат меламина, фосфат меламина и пирофосфат меламина, обладают огнестойкими характеристиками, именно поэтому применяются на практике для улучшения огнестойкости полимеров. Фосфат меламина и пирофосфат меламина действуют как вспучивающиеся соединения при сгорании [74]. Цианурат меламина, оксалат и фталат меламина в условиях горения также оказывает физическое воздействие на

цикл сгорания, действуя как теплоотвод и источник инертного газа. Кроме того, образующиеся инертные газы дополнительно способствуют замедлению горения за счет разбавления кислорода и горючих газов [75-77]. Большинство солей меламина работают в конденсированной фазе. Другой азотсодержащий состав, имеющий антипиреновые свойства, представляет собой оксазеновую смолу; его можно применять как гомополимер или как реакционную добавку в эпоксидных смолах. Полиизоцианурат также обладает определенной огнестойкостью. Он наиболее эффективен в сочетании с фосфорсодержащими эпоксидными смолами [78].

1.4.4. Вспучивающиеся антипирены

Существует еще один вид огнестойких добавок, которые образуют набухший кокс, действующий как изолирующий барьер, уменьшающий теплообмен между полимером и источником тепла. Вспучивающиеся антипирены состоят из трех следующих агентов: карбонизатора, источника кислоты и вспенивателя катализируют реакцию дегидратации, что приводит к образованию кокса [79]. Вспенивающий агент (меламин, мочевины, гуанидин) разлагается и выделяется пена [80]. Развитие обугливания, которое происходит в результате многоступенчатого физико-химического процесса, является результатом взаимодействия вспучивающихся антипиренов с полимерами: источник кислоты разлагается до минеральной кислоты, которая дегидратирует полиол с образованием кокса (в основном посредством свободных радикалов), который, в свою очередь, вспенивается негорючими газами, выделяющимися во время разложения вспенивающего агента [81]. Наиболее важным шагом является высвобождение газов при термическом разложении карбонизирующего агента после того, как образуется расплав, чтобы вызвать расширение обуглившегося слоя. Кроме того, высвобождение источника кислоты должно происходить при

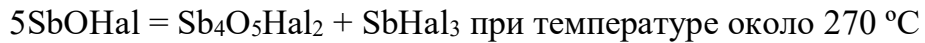
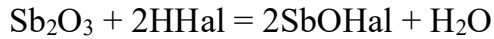
относительно низких температурах, в частности, при температуре, при которой начинается разложение материала. Полимеры, содержащие подходящие функциональные группы, такие как полиамид 6, в сочетании с ПФМ способствуют образованию обуглившегося слоя [82]. Для усиления огненных свойств вспучивающихся составов было предложено несколько синергетических агентов. Например, было обнаружено, что при добавлении вместе с ПФА/пентаэритритом небольшого количества цеолита в полиолефины, можно значительно улучшить их огнезащитные свойства. Также борат цинка или комбинация оксида цинка и бората цинка улучшает защиту, обеспечиваемую типичными вспучивающимися системами. Кроме того, вспучивающиеся покрытия можно сделать более эффективными с точки зрения защитных свойств путем включения TiO_2 и других так как боридов [83-86].

1.4.5. Соединения металлов

Соединения металлов наиболее часто используются среди остальных антипиренов. Их относят к группе инертных добавок, которые можно разделить на два вида [87,88]:

- вещества, устойчивые до температуры 1000 °С: технический углерод, силикаты, неорганическое стекло, оксиды металлов и др.;
- Вещества, которые разлагаются при температуре ниже 400 – 500 °С, при этом происходит поглощение тепла с выделением CO_2 , NH_3 или паров воды: карбонаты, гидроксиды, фосфат аммония, гидрокарбонаты металлов и др.

На данный период времени оксид сурьмы является одним из самых эффективных антипиренов. Как упоминалось ранее, оксид сурьмы обладает синергетической активностью с галогенами и другими типами антипиренов. Предположительный механизм его действия - следующий [89]:



На конечной стадии образование оксида сурьмы вносит дополнительный вклад в замедление горения, создавая препятствие для распространения пламени. Газообразный трихлорид сурьмы ограничивает подвод кислорода в зону горения [90].

Гидроксиды металлов необходимы для отвода тепла путем выделения большого количества воды в том же температурном диапазоне или при температуре ниже той, при которой происходит разложение полимера. Таким образом, поглощая тепло, они замедляют процесс пиролиза полимера. Кроме того, образующиеся пары воды разбавляют горючие газы, образующиеся при разложении полимера, предотвращая экзотермические радикальные реакции в зоне горения. Более того, на поверхности материала образуется негорючий слой, защищающий подложку [91, 92]. Подавление дымообразования является еще одним вкладом гидроксидов металлов в огнестойкость. Исследования показали, что количество оксида углерода, выделяющегося при сгорании полимеров, содержащих неорганические гидроксиды, обычно ниже, чем при горении чистой матрицы. Наиболее вероятное объяснение механизма действия антипиренов на основе гидроксидов состоит в том, что углерод, образующийся в результате разложения полимера, осаждается на образующемся оксиде при разложении гидроксида, а затем он улетучивается в виде диоксида углерода, не выделяя дыма. Вода является продуктом разложения гидроксидов:



Поэтому неорганические гидроксиды существенно не увеличивают образование дыма, выделяющегося при сгорании полимеров.

Среди минеральных антипиренов чаще применяют гидроксиды алюминия и магния. Более 40% производства промышленных антипиренов составляют

гидроксиды металлов ввиду их низкой стоимости и низкой токсичности в отличие от галогенсодержащих добавок [93].

Основным недостатком как гидроксида алюминия, так и магния является то, что, по меньшей мере, 60 мас.% из них должны быть включены в полимер для достижения хороших огнезащитных свойств, а введение такого большого количества добавок влияет на механические свойства получаемого материала [94], поэтому гидроксиды металлов часто используются в сочетании с другими типами антипиренов. Например, гидроксид алюминия вместе с оксидом сурьмы используются для повышения огнестойких гибких ПВХ проводов и кабелей. Материалы на основе ПВХ проявляют улучшенные огнезащитные свойства при смешивании с неорганическими гидроксидами и молибденсодержащими соединениями [95-97]. Было показано, что улучшение огнестойкости также может быть достигнуто с помощью НЧ, например, НЧ гидроксида алюминия или магния [98, 99].

Бораты, а именно бораты цинка, составляют еще одну группу неорганических добавок, которые, как было обнаружено, улучшают термостойкие характеристики полимерных материалов в процессе горения. Существуют две формы боратов цинка, которые обладают хорошей термической стабильностью, что позволяет использовать их в качестве антипиренов: $4ZnO \cdot 6B_2O_3 \cdot 7H_2O$ и $2ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$, причем последний является наиболее используемым. Он работает преимущественно в конденсированной фазе, способствуя образованию кокса, но также действует как подавитель дыма и послесвечения [100]. Наиболее часто борат цинка используют в качестве антипирена в ПВХ и галогенированных полиэфирах, либо самостоятельно, либо более часто в комбинации с оксидом сурьмы. В отличие от оксида сурьмы, который является антипиреном в паровой фазе, борат цинка заметно увеличивает количество кокса, образующегося при сгорании полимера. В частности, он вступает в реакцию с хлористым водородом, выделяющимся при разложении ПВХ, с образованием гидроксихлорида цинка и хлорида цинка, а также оксида бора и трихлорида бора [101]. Борат цинка часто

используется в сочетании с другими антипиренами, такими как гидроксид магния, вызывая образование пористого керамического слоя во время горения полимера, который теплоизолирует подложку [102,103]. Также он используется как синергетик с фосфор- и галогенсодержащими соединениями. Большим преимуществом является то, что борат цинка сохраняет кристаллизационную воду до температуры 300 °С, поэтому его используют в сополимерах этилена и винилацетата [104], поливинилхлорида, полипропилена [105], полиэфирных смол и полиуретана [106].

1.5. Наночастицы, как замедлители горения

Наноструктурные материалы могут существовать в различных формах: многослойные, тонкие пленки, кластеры, нанокристаллические структуры. В роли самых распространенных кристаллических структур выступают следующие: объемноцентрированная кубическая, гранецентрированная кубическая, гексагональная плотноупакованная, представленные на рисунке 1.6 [107].



Рисунок 1.6–Основные типы кристаллических структур [107].

В последнее время НЧ, образованные различными соединениями металлов, активно исследуются в роли замедлителей горения [108, 109]. Полимерные нанокompозиты с НЧ являются перспективными материалами, так как обладают

высокой термостойкостью. Проводились исследования, в которых в роли антипиренов выступали НЧ бората цинка [110], гидроксида магния [111], оксида цинка [112], оксида алюминия [113], оксида железа (III) [114,115], слоистые двойные гидроксиды [116,117].

НЧ бората цинка применяются в качестве антипиренов для поливинилхлорида [118], полиуретана [119], полиэтилена [120] и полиэтилентерефталата. Эффект бората цинка объясняется образованием защитного слоя на поверхности полимера, который не дает материалу воспламеняться [121]. В присутствии таких НЧ в полимерных нанокompозитах происходит как уменьшение тепловыделения, так и повышение термостабильности [122-125].

НЧ гидроксида магния были исследованы в качестве добавки, снижающей воспламеняемость полимерных материалов на основе этиленвинилацетата [126, 127] и поливинилхлорида [128]. Они вызывают интерес благодаря их относительно низкой стоимости. Гидроксид магния действует, в основном, охлаждая полимер за счет реакции эндотермического разложения до оксида магния [129].

В ряде работ [130–132] было описано действие НЧ оксида цинка в качестве антипирена в полимерах. Они в первую очередь способствуют образованию дополнительных двойных связей и поперечных связей в молекулах полимера, что замедляет деградацию полимера в конденсированной фазе путем катализирования образования кокса при горении.

В работе [133] исследовалось использование НЧ оксида алюминия для снижения горючести ПММА. Было установлено, что, с одной стороны, НЧ оксида алюминия катализируют процессы термоокислительной деструкции и ускоряют процесс распада макромолекул, с другой стороны, образуют защитный слой, который повышает термическую стабильность полимера.

Синергетический эффект антипиренов

Концепция синергизма очень часто используется при усовершенствовании составов антипиренов. Термин синергизм означает комбинированный эффект двух

или более добавок. Синергетические свойства могут быть получены либо за счет комбинации механизмов замедления горения, таких как коксообразования фосфорированным антипиреном в сочетании с действием в газовой фазе посредством галогенированного антипирена. Наноглины и фосфорированные антипирены усиливают действие в конденсированной фазе. Синергетический эффект между металлическими НЧ, включая наноксиды, и традиционными антипиренами привлекли большое внимание во многих исследованиях [134-138]. В работе [139] показано влияние совместного использования наноразмерных оксидов и ПФА в качестве антипиренов полистироле (ПС) и ПММА. Результат показал заметное снижение максимальной скорости тепловыделения, уменьшение дымовыделения и повышение значения кислородного индекса. В работе [140] изучено синергетическое действие ПФА, и тригидрата оксида алюминия с НПЭС. В работе [141] на примере полиэтилентерефталат показано влияние красный фосфор с НЧ Fe_2O_3 и MgO на огнестойкие характеристики композитов. В работе [142] добавки ПФА и НЧ Al_2O_3 и TiO_2 были включены в ПММА по отдельности или вместе в общем процентном содержании 15 мас.%. Включение в состав ПММА добавки, содержащей ПФА, привело к вспучиванию, а термическая стабильность была особенно улучшена за счет использования НЧ оксидов. Использование ПФА в комбинации с НЧ Al_2O_3 позволило достичь значительного синергизма в отношении огнестойкости благодаря каталитическому действию НЧ, диспергированных с ПФА, которые привели к образованию обугленной и керамизированной структуры. Процессы агрегации в случае НЧ TiO_2 снижали каталитическое действие их поверхности и не приводили к синергетическому действию по отношению к огнестойкости.

Было обнаружено, что НЧ оксидов переходных металлов и других соединений этих металлов являются хорошими синергетическими агентами, например, НЧ оксида железа, оксида титана, формиата никеля и оксида лантана. Основными преимуществами синергетических агентов являются небольшое количество добавки, которая может эффективно увеличивать прочность и

стабильность карбонизированного слоя. В работе [143] огнестойкие композиты на основе силиконовой резины были приготовлены с использованием вспучивающихся антипиренов и НЧ ZnO в качестве синергетического агента. Результаты показали, что НЧ ZnO могут улучшить значение кислородного индекса композитов.

В работе [144] были проанализированы механизмы огнестойкости диэтилфосфината алюминия в сочетании с ПФМ и НЧ бората цинка в полиамиде-6.6, армированном стекловолокном. Использование комбинации ПФА и ПФМ приводило к некоторому обугливанню, но барьерный эффект преобладал. Эти эффекты усиливались в присутствии НЧ бората цинка из-за образования бороналюминий фосфатов.

Работа [145] позволяет сделать вывод, что добавление неорганических антипиренов, включая красный фосфор и расширяемый графит с НЧ гидроксида алюминия, в композиты из полиэтилена высокой плотности демонстрирует улучшение огнестойкости. Антипиреновое действие синергетических систем с НЧ гидроксида алюминия происходит в конденсированной фазе. Во время горения образовалось большое количество кокс остатков, которые действовали как физический барьер, препятствуя доступу тепла и летучих продуктов.

Ряд исследований был посвящен использованию НЧ оксида меди в качестве огнезамедляющих добавок для полимеров. В работе [146] показано, что добавление синергетической смеси: НЧ Cu_2O и модифицированного этандиамином ПФА в массовом соотношении 2:19 к эпоксидной смоле бисфенола А с эпоксидным эквивалентом 5,1 моль/кг (коммерческое название E-51) улучшило значения кислородного индекса композита. Образование монооксида углерода снижалось при добавлении НЧ Cu_2O в композит.

В работе [147] добавление НЧ Cu_2O и ПФА к композиции на основе E-51 привело к снижению образования дыма и количеству CO и CO_2 при горении. Результаты представлены на рисунке 1.7.

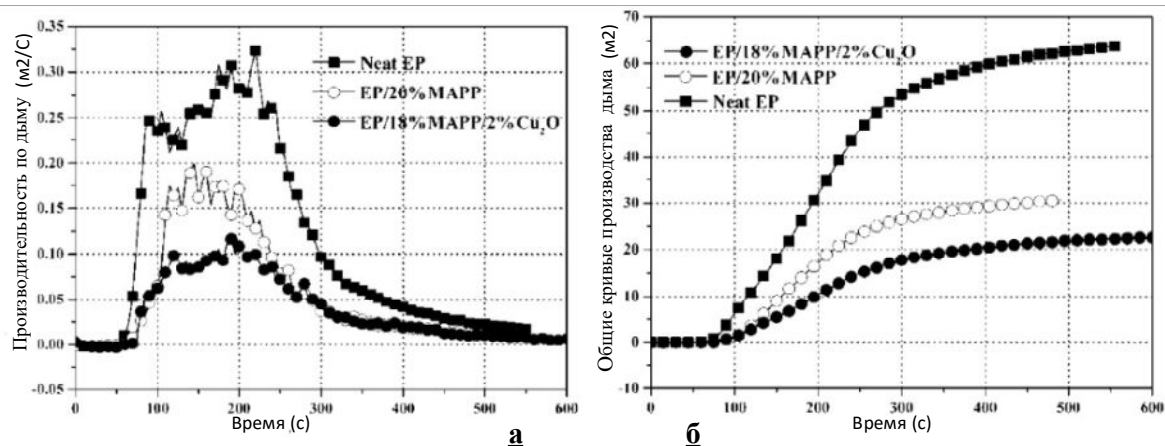


Рисунок 1.7 – Производительность по дыму (а), и общие кривые производства дыма (б) [147].

В работе [148] показано, что добавление НЧ Cu_2O , MoO_3 и смеси НЧ Cu_2O и MoO_3 к ПВХ снижало потерю массы материала и температуру начала разрушения. В работе [149] НЧ CaCO_3 , ZnMoO_4 , Cu_2O , Fe_2O_3 и ПФМ были добавлены к винилэфирной смоле. Они по-разному влияли на огнестойкость и подавление дыма при воспламенении композитов на основе винилэфирной смолы. Испытания по определению величины кислородного индекса показали, что гибридные добавки повышали значение кислородного индекса. Самый лучший результат проявлялся в композите с НЧ оксида меди: значение кислородного индекса увеличилось с $20,3 \pm 0,3$ % до $28,6 \pm 0,2$ %. На основании представленных работ можно сделать вывод, что синергизм между различными антипиренами может увеличивать огнестойкие свойства полимерных композитов.

1.6. Способы получения наночастиц соединений металлов

Были разработаны различные методы синтеза НЧ, например, золь-гель метод [150-152], спрей пиролиз [153-155], химическое осаждение из газовой фазы [156], гидротермальный [157], импульсное лазерное осаждение [158], соосаждение [159,160] полиольный метод и испарение в высоком вакууме [161]. Благодаря этим

методам можно получать НЧ с разными размерами и формой в зависимости от условий синтеза, таких как концентрация реагентов, температура синтеза и время, рН раствора, концентрация и тип ПАВ вещества и ионная сила [162-168].

1.6.1. Методы получения наночастиц оксида цинка

Оксид цинка (ZnO) является полупроводником с широкой запрещенной зоной (3,27 эВ) и большой энергией связи экситонов при комнатной температуре (60 мэВ), обладающий большим спектром применения: электрооптика, УФ-лазеры, оптоэлектронные устройства, варисторы, фотокатализаторы и фотоэлектрические элементы, приборы и датчики газа. Такое широкое использование является следствием экономической эффективности, нетоксичности и структурной устойчивости [169-173]. Свойства ZnO зависят в основном от структуры материала, размера кристаллов, ориентации, морфологии кристаллов [174-176]. ZnO обладает большим разнообразием наноструктур: нанопроволоки, наностержни, наноспиральи, нанотрубки, нановолокна, нанопластинки, наноленты, наносферы, наноцветы и т.д. [177-179]. Существует множество методов синтеза наноразмерного ZnO, например, аэрозольный, ультразвуковой, испарительное разложение раствора, микроэмульсионный, гидротермальный, золь-гель метод, мокрый химический синтез и метод пиролитического распыления [180-183]. Химическое осаждение чаще используется, так как этот способ самый простой среди других, не требует дорогостоящего сырья и сложного оборудования [184,185]. Метод получения частиц ZnO с заданным размером состоит из раствора соли цинка начального взаимодействия и последующего осаждения из раствора. Далее термической обработке подвергается материал с последующим измельчением. Образующиеся агломераты сложно разрушить, особенно после прокаливания это стоит учесть. Данный способ контролируется такими параметрами, как температура, рН и время осаждения [186].

В работе [187] изучены фотоактивные и огнезащитные свойства целлюлозных волокон, покрытых НЧ ZnO, полученными золь-гель методом. Волокна, покрытые НЧ ZnO, обладали значительными фотокаталитическими характеристиками, способствующими самоочищению, а также огнестойкостью. На рисунке 1.8 показаны сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) изображения исходных волокон целлюлозы и после нанесения покрытия из НЧ ZnO, а также НЧ ZnO.

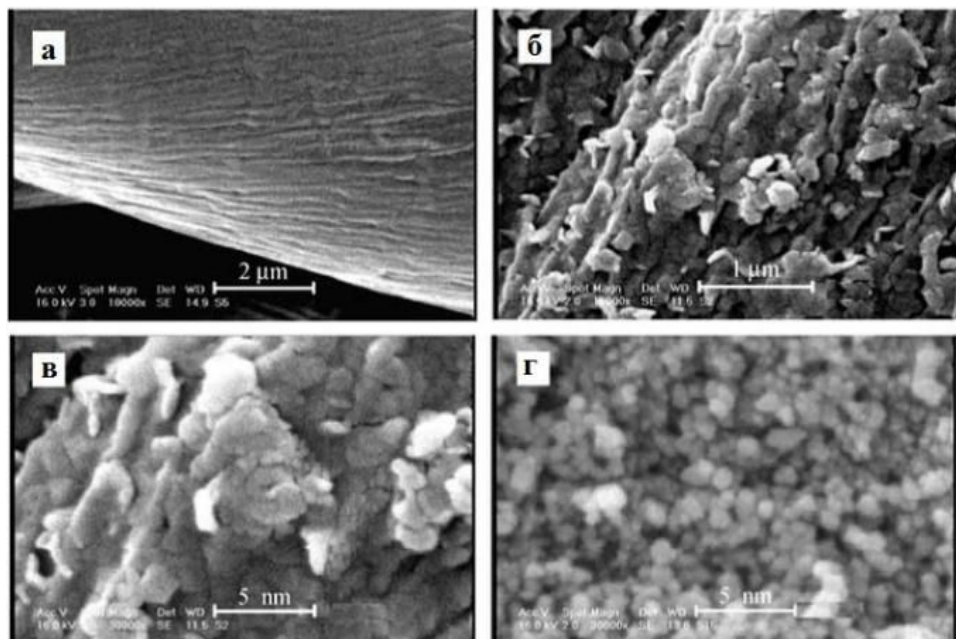


Рисунок 1.8 – СЭМ-изображения (а) исходного волокна целлюлозы, (б) волокна, покрытого НЧ ZnO, после промывки, (в) волокна, покрытого НЧ ZnO, после промывки с большим увеличением, (г) порошка ZnO, полученного из золя, после термообработки при 150 °С [187].

В работе [188] исследована огнестойкость и защита от ультрафиолетового излучения тканей на основе хлопка при нанесении НЧ ZnO. Нанесенное покрытие из НЧ помогало сформировать менее горючий остаток полукокса и увеличивало образование полукокса при нагревании, а также улучшало защитные свойства от УФ-излучения. На рисунке 1.9 показаны оптические изображения и СЭМ

микрофотографии, при испытании в вертикальном пламени необработанных и обработанных образцов. Таким образом, разработаны способы синтеза НЧ ZnO разной формы и размера. Показано, что данные НЧ могут быть эффективными замедлителями горения.

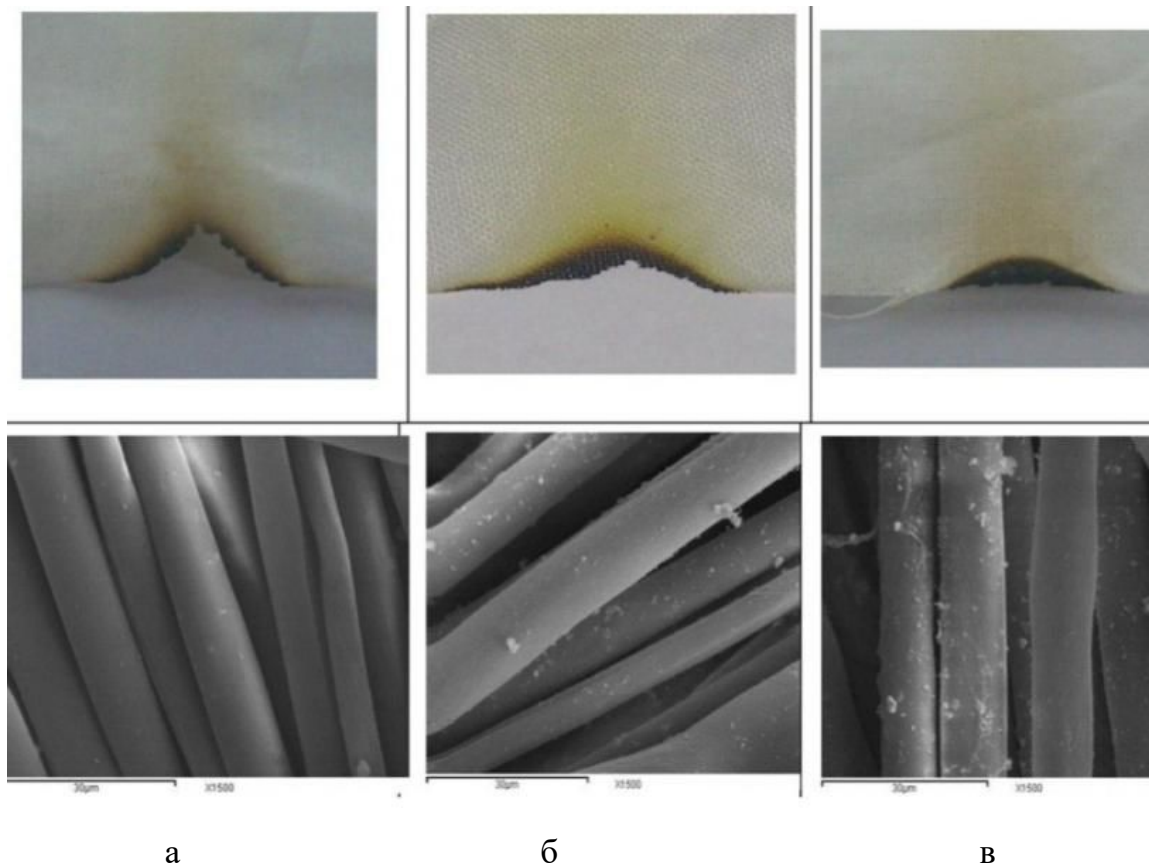


Рисунок 1.9 – Оптические изображения и СЭМ микрофотографии образцов хлопка / полиэстера ткань (а), ткань, обработанная 0,25 (вес/объём) ZnO, 6 мас.% бутан трикарбоновая кислота, 6 мас.% гипофосфит натрия (б) и ткань, обработанная 0,5% (вес/объём) ZnO, 6 мас.% бутан трикарбоновая кислота, 6 мас.% гипофосфит натрия (в) [188].

Было описано множество методов синтеза НЧ ZnO, например, химический синтез, золь-гель метод и так далее. НЧ ZnO обладают большим разнообразием наноструктур: нанопроволоки, наностержни, наноспиральи, наноцветы и т. д. Из-за их свойств, например, экономической эффективности, нетоксичности и

структурной устойчивости, они широко используются в различных отраслях: электрооптика, УФ-лазеры, оптоэлектронные устройства, варисторы, антипирены и т. д.

1.6.2. Методы получения наночастиц оксида алюминия

НЧ оксида алюминия благодаря своей высокой механической прочности, большой удельной поверхности, высокой термической и химической стабильности [189] широко используются в качестве катализаторов [190] и пористых мембран [191], для создания функциональных покрытий [192], повышения термостойкости и огнестойкости полимеров [193-196]. Кроме того, оксиды и гидроксиды алюминия используются для очистки воды от неорганических и органических загрязнителей: мышьяка [197], марганца [198], цинка [199], красителей [200], нефти и нефтепродуктов [201], антибиотиков [202] и др.

В работах [203-208] были представлены результаты изучения влияния НЧ оксидов и гидроксидов алюминия на улучшение термической стабильности и других свойств композиционных материалов на основе полимеров: НПЭС, ПММА и полиэстер. НЧ Al_2O_3 могут быть синтезированы различными методами, такими как сжигание в растворе, химическое осаждение, золь-гель, гидротермальный, солвотермальный, золь-гель с использованием микроволн, зеленый синтез [209,210]. Используя эти методы можно управлять размером частиц и их морфологией, контролируя такие параметры, как температура, рН среды, давление, концентрации компонентов и другие [211]. Мезопористый Al_2O_3 различной морфологии был синтезирован золь-гель методом с использованием ПАВ - лауроилглутамата натрия [212]. В работе [213] было исследовано влияние тиомочевины в качестве осадителя на образование НЧ оксида и гидроксида алюминия.

Получение НЧ Al_2O_3 методом осаждения имеет ряд преимуществ: низкая стоимость, большой объем производства, несложное оборудование и короткий технологический процесс [214-216].

В работе [217] представлен новый органо-неорганический антипирен с использованием графена с частицами Al_2O_3 в эпоксидной смоле на рисунке 1.10. Значительное улучшение огнестойкости в большей степени было связано с синергетическим эффектом частиц графена и частиц Al_2O_3 , т.е. каталитическим эффектом обугливания частиц. Антипирен - функционализированный графен и частицы Al_2O_3 приводили к образованию высокопрочного, термически стабильного защитного слоя из конденсированной фазы, способного замедлять проникновение тепла и летучих продуктов разложения во время горения и защищать полимер от огня.

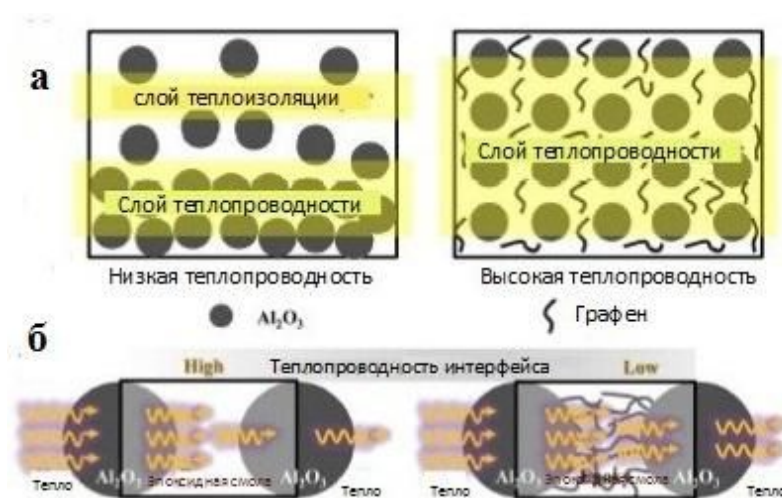


Рисунок 1.10– Схематическая иллюстрация повышенной теплопроводности композитов эпоксидная смола / Al_2O_3 с графеном: улучшение дисперсии частиц (а) и увеличение теплопроводности (б) [217].

В работе [218] показано улучшение термических свойств нанокомпозитов поливинилового спирта, армированных НЧ Al_2O_3 . Для получения нанокомпозитов коллоидный раствор, состоящий из НЧ Al_2O_3 , смешивали с водным раствором

поливинилового спирта. После испарения растворителя были получены пленки с различным содержанием НЧ. Улучшение термических свойств было объяснено однородным диспергированием НЧ Al_2O_3 в матрице поливинилового спирта и наличием водородной связи между ОН-группами поливинилового спирта и атомами кислорода в НЧ.

В работе [219] представлено исследование механического поведения при возгорании и изгибе нано- и микрополиэфирных композитов, наполненных частицами SiO_2 и Al_2O_3 . Результаты показали, что добавление гибридных добавок привело к улучшениям реакции на огонь. При этом добавление наполнителя привело к снижению механических свойств скорее всего из-за плохой адгезии между матрицей и наполнителем. Ожидается, что в будущем будут проведены исследования по изменению составов смесей с целью дальнейшего повышения огнестойкости без значительного ухудшения механических свойств.

1.6.3. Методы получения наночастиц оксида меди

Оксид меди (Cu_2O) представляет собой полупроводниковый металл, который дешевый. Cu_2O представляет интерес для использования благодаря своим оптоэлектронным свойствам. Это хорошо известный полупроводник p-типа с теоретической шириной запрещенной зоны 2,2 эВ, который позволяет изготавливать высокоэффективные солнечные элементы (теоретическая эффективность ~18%) [220]. Кроме того, перспективные области применения Cu_2O также включают химическую промышленность, биосенсоры, литий-ионные батареи, фотокатализ, фотолюминесценцию, оптоэлектронные и газовые сенсоры.

В работах [221,222] описано несколько методов синтеза НЧ, тонких пленок, различных структур Cu_2O , такие как: термическое окисление, аэрозольный пиролиз, лазерная абляция, сонохимический, микроволновый, жидкофазный синтез. На сегодняшний день мало исследований были сосредоточены на использовании НЧ Cu_2O для повышения огнестойкости полимерных материалов.

В работе [223] синтезированы НЧ Cu_2O методом термического разложения с размером 2-10 нм. В работе [224] авторы использовали метод осаждения в растворе с использованием NaBH_4 как восстановителя и аскорбиновой кислоты как антиоксиданта. На рисунке 1.11. показано, что полученные НЧ Cu_2O имеют сферическую структуру со средним диаметром $7,5 \pm 1,8$ нм.

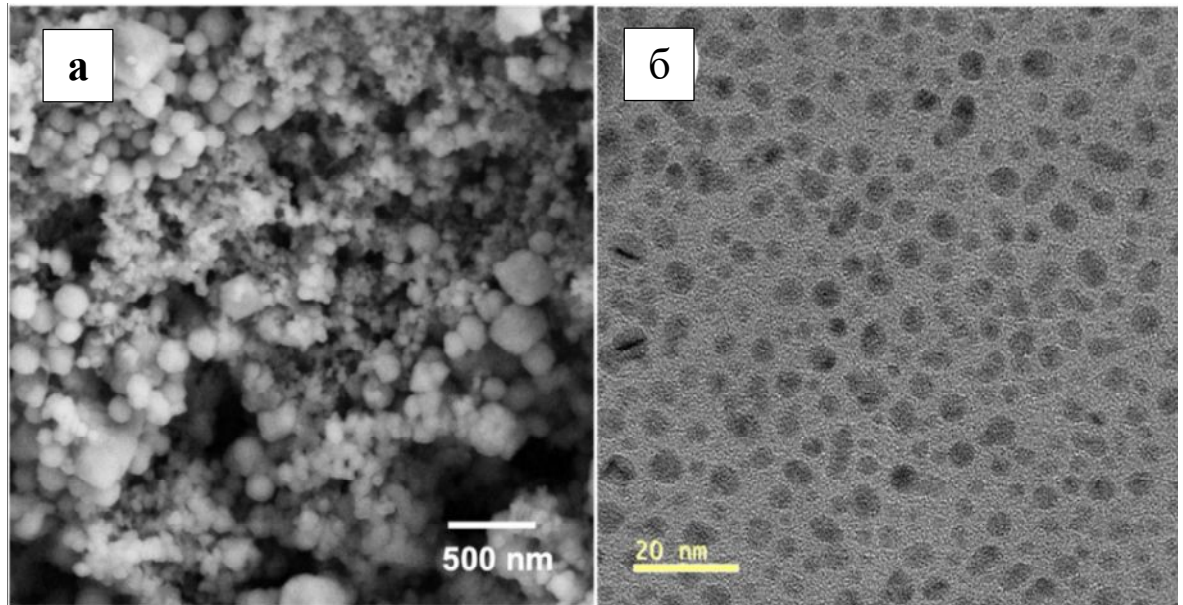


Рисунок 1.11 – СЭМ- и ПЭМ-изображения НЧ оксида меди (I) [224].

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что описан ряд методов синтеза наноразмерных структур Cu_2O , однако мало исследований было сосредоточено на использовании НЧ Cu_2O для улучшения огнестойкости полимерных материалов.

1.6.4. Синтез наночастиц оксидов металлов с оболочкой из диоксида кремния

Основные преимущества покрытия из диоксида кремния по сравнению с другими неорганическими (металл или оксид металла) или органическими покрытиями заключаются в следующем: SiO_2 снижает объемную теплопроводность и увеличивает стабильность частиц. Кроме того, SiO_2 является химически инертным материалом; он может блокировать поверхность ядра, не

препятствуя окислительно-восстановительной реакции на поверхности ядра [225]. SiO₂ используется в качестве покрытия, чтобы предотвратить агломерацию НЧ оксидов металлов, минимизировать окисление частиц и т.д. [226, 227]. Было представлено много экспериментальных работ по контролю толщины оболочки при изменении таких параметров, как время нанесения покрытия, концентрация реагентов, катализатор и тип прекурсора [228]. В работе [229] был сделан вывод о том, что при увеличении молярного соотношения воды к тетраэтоксисилану (ТЭОС) толщина оболочки уменьшается. НЧ оксида кремния были использованы для улучшения термомеханических свойств полимерных материалов [230, 219]. Во многих работах НЧ с оболочкой SiO₂, например, ZnO@SiO₂, использовались для фотокатализаторов [231], фотолюминесценции [232], в качестве катализатора [233]. В работе [234] представлено экспериментальное исследование по улучшению оптических свойств тонких пленок нанокompозитов на основе поли(3-гексилтиофен-2,5-диил) матрицы и НЧ со структурой ядро-оболочка ZnO@SiO₂. Обычно НЧ ZnO@SiO₂ получают золь-гель методом. В работе [234] синтезированные НЧ ZnO смешивали с этанолом и дистиллированной водой и обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч. Затем в смесь добавляли аммиак и постепенно добавляли ТЭОС при перемешивании. Полученные НЧ отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой. На рисунке 1.12 схематически представлен процесс получения НЧ ZnO@SiO₂.

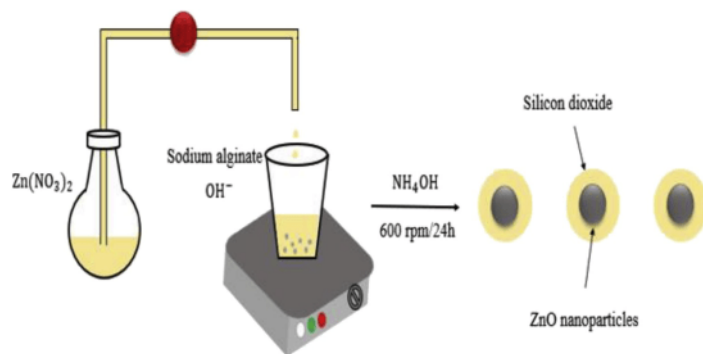


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение процесса синтеза НЧ оксида цинка с оболочкой из диоксида кремния [234].

В работе [234] были проведены исследования с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), показывающие равномерность распределения частиц ZnO@SiO_2 в матрице из поли-3(гексилтиофена), как показано на рисунке 1.13.

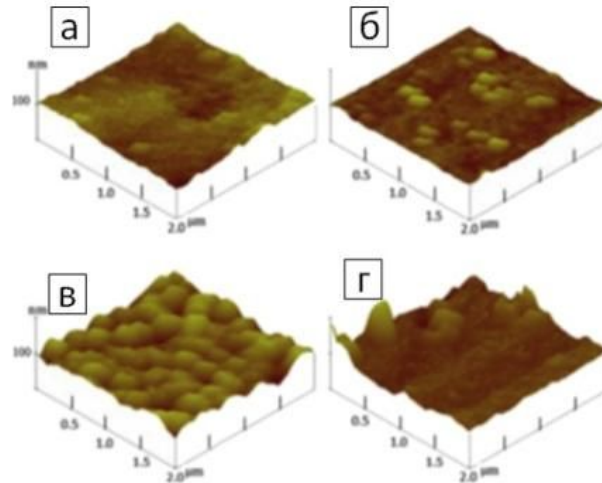


Рисунок 1.13 – АСМ изображения, показывающие распределение частиц ZnO@SiO_2 в тонких пленках поли-3(гексилтиофена). Концентрация НЧ ZnO@SiO_2 в полимерной пленке: (а) 0, (б) 20, (в) 40%, (г) 60% ZnO@SiO_2 [234].

Полученные результаты показали, что нанесение оболочки из оксида кремния на поверхность НЧ Zn позволяет достичь более равномерного распределения НЧ в полимерной матрице.

1.7. Получение композиционных наноматериалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол

Полимерные нанокомпозиты являются самыми востребованными материалами в настоящее время. В основном данные нанокомпозиты привлекают внимание за счет своих уникальных свойств. Применяются разнообразные способы получения композиционных материалов с полимерной матрицей [235-237].

Существуют следующие наиболее используемые методы: экструзия или смешивание в расплаве, литье, полимеризация *in situ*. Установлено, что нанокompозиты, включающие частицы нанометрового размера с высокой площадью поверхности, могут иметь значительно улучшенные механические свойства. Более того, их высокая термостойкость обуславливает отличные барьерные характеристики, которые могут быть приобретены за счет добавления НЧ без ухудшения матрицы. Главным параметром, который влияет на улучшение свойств, является степень дисперсности НЧ: из-за высокой дисперсности увеличивается площадь взаимодействия с полимерным материалом, что и может приводить к наиболее значительному улучшению физических свойств [238-240]. Смешивание и экструзия полимера в расплаве используются для создания вязкой жидкости и эффективного диспергирования НЧ в полимерной матрице [241], после смешивания и плавления следует налить его в форму для формования полимерного материала [242]. Во время приготовления нанокompозитов нанонаполнители и полимерное сырье нагреваются до плавления полимера, а затем вращающиеся шнеки смешивают расплавленный полимер и частицы наполнителя и пропускают смесь через экструдер. На последней стадии полимерный расплав продавливается через специальную форму, что приводит к получению нанокompозита с постоянным сечением. Для получения полимерного нанокompозита методом литья применяется растворитель, в котором растворяется полимер и диспергируются частицы с помощью механического перемешивания. Затем растворитель выпаривают, что и приводит к образованию полимерного нанокompозита [243].

Золь-гель метод также используется для синтеза неорганических НЧ в присутствии молекул полимера или параллельно с его образованием, как показано в работе [244].

Как уже упоминалось выше, можно сделать вывод, что при использовании различных методов получения композиционных материалов с полимерной матрицей наиболее распространенными методами являются: экструзия или смешивание в расплаве, литье, полимеризация *in situ*. Можно также сделать вывод,

что нанокompозиты, содержащие НЧ, могут улучшать термостойкости свойства композиционного материала и обеспечивать отличный барьер, который может быть улучшен путем добавления НЧ с помощью вышеупомянутых технологий обработки, обычно используемых для полимерных материалов.

Выводы из литературного обзора

В этой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрен процесс горения полимеров, механизмы разложения полимеров, различные типы огнезащитных добавок, таких как галогеновые, фосфорсодержащие, оксиды металлов, минеральные наполнители и НЧ оксидов металлов. На основании рассмотренных литературных можно заключить:

1. ПФМ является эффективным антипиреном, в то время как НЧ оксида цинка используются в качестве антипирена, за счёт которого катализируется образование кокса во время горения. Не было обнаружено работ по использованию оксида цинка с ПФМ в качестве антипиреновых добавок в матрице НПЭС. В диссертации изучается синергетическое действие НЧ оксида цинка и ПФМ на улучшение термо- и огнестойких характеристик нанокompозитных материалов на основе НПЭС.

2. НЧ оксида алюминия также считаются хорошим кокс-катализатором. Не было обнаружено работ по использованию НЧ оксида алюминия с ПФМ в качестве антипиреновых добавок в матрице НПЭС. Поэтому данная диссертационная работа сосредоточена на изучении влияния совместного действия НЧ оксида алюминия с ПФМ на улучшение термических характеристик нанокompозитных материалов на основе НПЭС.

3. НЧ оксида цинка с оболочкой из диоксида кремния обладают рядом преимуществ, как антипиреновые добавки. Одним из таких преимуществ является уменьшение агломерации НЧ оксидов металлов. Следовательно, такая модификация поверхности будет приводить к улучшению распределения частиц в матрицах полимерных материалов. Кроме того, диоксид кремния в

чистом виде использовался для улучшения термических свойств полимерных материалов. Не было обнаружено работ по использованию НЧс со структурой ядро-оболочка $ZnO@SiO_2$ и $Al_2O_3@SiO_2$ для улучшения тепловых и огнестойких свойств НПЭС. Поэтому в диссертационной работе планируется использовать НЧ со структурой ядро-оболочка с ПФМ для улучшения термических и огнестойких свойств нанокompозитного материала на основе НПЭС. Кроме того, согласно представленным в литературе исследованиям, НЧ оксида меди являются эффективными в замедлении горения и снижают образование монооксида углерода во время горения, поэтому следует изучать действие довавок таких НЧ на горючесть полимеров.

2. Методическая часть

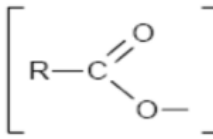
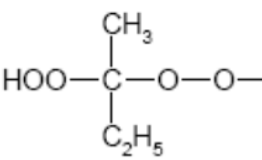
2.1. Реактивы и материалы

В данной работе использовались химические реагенты, которые приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Реактивы, использованные в работе

Наименование	Формула	Фирма / марка	Назначение
Вода	H_2O		
Гидроксид натрия	$NaOH$	ХИММЕД/ Ч, ГОСТ 4328-77	Отрегулиро вание pH, при получении НЧ
Нитрат цинка гексагидрат	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich/ Ч, ГОСТ 5106-77	Получение НЧ ZnO
Ацетат цинка	$Zn(CH_3COO)_2$	SigmaAldrich/ Ч, ГОСТ 11088- 75	Получение НЧ ZnO
Карбонат натрия безводный	Na_2CO_3	Лабтех/ ГОСТ 83-79	Получение НЧ Al_2O_3
Сульфат алюминия 18-водный	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	ГОСТ 3758-75	Получение НЧ Al_2O_3
ПФМ	$C_3H_6N_6 \cdot (H_3O_4P)_n$	Химические системы	Антипирен
Олеат натрия	$NaC_{18}H_{33}O_2$	Sigma Aldrich/ ГОСТ 28662-90	ПАВ
Аммиак	NH_3	ХИММЕД/ ГОСТ 6221-90	Получение НЧ $ZnO@SiO_2$
ТЭОС	$(C_2H_8O_4)Si$	Sigma Aldrich/ ГОСТ 26371-84	Получение НЧ $ZnO@SiO_2$
Этиловый спирт	C_2H_5OH	РусХим/ ГОСТ 5962-2013	Получение НЧ $ZnO@SiO_2$
Лаурилсульфат натрия	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	РусХим	ПАВ
Сульфат меди	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Sigma Aldrich C8027-500G	Получение НЧ Cu_2O

Продолжение таблицы 2.1.

Наименование	Формула	Фирма / марка	Назначение
Полиэтиленгликоль 1500 (ПЭГ-1500)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$	РусХим	ПАВ
Боргидрид натрия	NaBH_4		Получение НЧ Cu_2O
Аскорбиновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	РусХим	Антиоксидант
НПЭС	ПН-609-21М	ООО "ВитаХим Ростов"/ Ч, ГОСТ 27952-88	Получение нанокompозитов
Ускоритель, НЛ-51П		AKZO NOBEL	Ускоритель полимеризации
Отвердитель Butanox M-50		AKZO NOBEL	Инициатор полимеризации

2.2. Методики получения наночастиц

2.2.1. Получение наночастиц оксида цинка сферической формы

Составы и условия получения НЧ приведены в таблице 2.2.

НЧ оксида цинка требуемого размера были получены методом химического осаждения, описанного в работе [245]. Все эксперименты проводились в лабораториях кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Таблица 2.2. Составы реакционной смеси и условия при получении НЧ ZnO.

№	Концентрация $Zn(CH_3COO)_2$, М	Концентрация NaOH, М	Концентрация ПАВ, М	Температура отжига, °С
1.	0,1	0,3	-	350
2.	0,1	0,5	-	350
3.	0,1	1,0	-	350
4.	0,1	1,5	-	350
5.	0,1	2,0	-	350
6.	0,1	0,5	0,01 (Олеат натрия)	350
7.	0,1	0,5	0,015 (Олеат натрия)	350
8.	0,1	0,5	0,02 (Олеат натрия)	350
9.	0,1	0,5	0,005 (Лаурилсульфат натрия)	350
10.	0,1	0,5	0,01 (Лаурилсульфат натрия)	350
11.	0,1	0,5	0,015 (Лаурилсульфат натрия)	350
12.	0,1	0,5	0,02 (Лаурилсульфат натрия)	350

В качестве прекурсора использовали раствор гексагидрата ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ а в качестве осадителя - раствор гидроксида натрия NaOH, а также для модификации применялись олеат натрия и лаурилсульфат в качестве ПАВ. Стадии получения НЧ оксида цинка представлены в риснке 2.1.

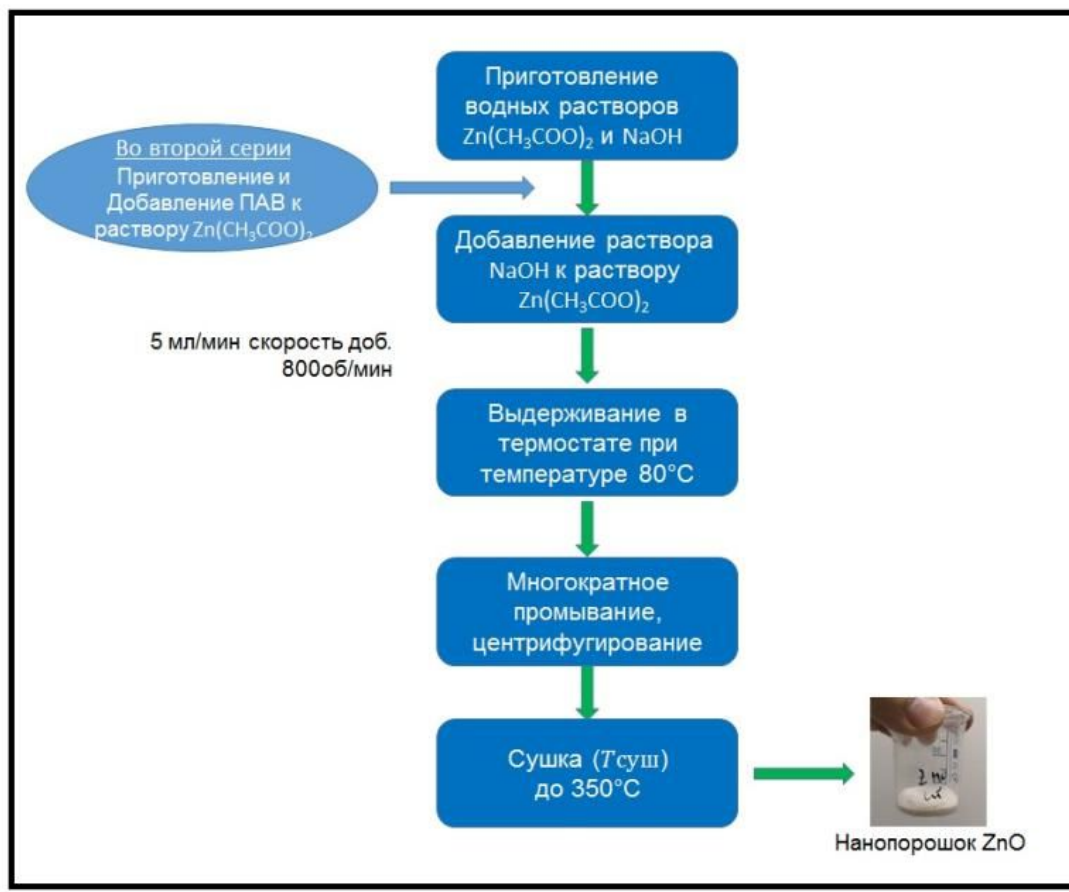


Рисунок 2.1 – Стадии получения НЧ ZnO.

В первом способе синтеза были приготовлены водные растворы $Zn(CH_3COO)_2$ и NaOH с разными концентрациями, приведенными в таблице 2.2. Перед процессом получения исходные растворы $Zn(CH_3COO)_2$ и NaOH термостатировали при температуре 80 °С в течение 15 мин. Затем к водному раствору $Zn(CH_3COO)_2$ со скоростью 5 мл/мин добавляли NaOH, перемешивание продолжалось в течение 50 мин на магнитной мешалке со скоростью 800 об/мин. После этого дополнительно перемешивали 1 час, впоследствии образовался осадок. Далее центрифугировали со скоростью 3500 об/мин в течение 5 мин и промывали многократно дистиллированной водой. Осадок сушили в сушильном шкафу при 100°С в течение 60 мин. Затем высушенный порошок выдерживали в печи в течение 2 ч при 350 °С.

Второй способ синтеза заключался в ограничении роста НЧ за счет добавления ПАВ: олеата натрия и лаурилсульфата. Для этого в 0,1 М водный раствор $Zn(CH_3COO)_2$ добавляли раствор ПАВ с различными концентрациями, приведенными в таблице 2.2, далее термостатировали при 80 °С в течение 15 мин. Затем к водному раствору $Zn(CH_3COO)_2$ со скоростью 5 мл/мин добавляли NaOH, продолжали перемешивание в течение 50 мин на магнитной мешалке со скоростью 800 об/мин. Далее процесс проводился также, как и в первом способе

При проведении исследований по влиянию температуры отжига на размер образующихся НЧ ZnO, полученных вторым способом, отжиг НЧ гидроксида цинка проводили не только при 350 °С, но и при 60, 300, 500, 700 и 900 °С.

2.2.2. Получение наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы

НЧ оксида цинка стержнеобразной формы получали методом осаждения, описанным в работе [246], с последующей термической обработкой.

Первый способ. В качестве прекурсора использовали раствор гексагидрата нитрата цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и раствор гидроксида натрия NaOH в качестве осадителя. 0,04 М $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 0,2 М гидроксида натрия отдельно растворили в объеме 200 мл дистиллированной воды, при постоянном перемешивании со скоростью 1100 об/мин с помощью магнитной мешалки. Полученный осадок белого цвета центрифугировали со скоростью 3500 об/мин в течение 5 мин. Затем промывали 3-4 раза дистиллированной водой, чтобы добиться нейтрального значения pH среды, и один раз этиловым спиртом. Далее осадок сушился в сушильном шкафу в течение 24 ч при температуре 60 °С. Затем он находился в печи в течение 2 ч при 500 °С.

Второй способ. В данном способе изучали влияние различных концентраций винной кислоты на размер и морфологию НЧ ZnO. 0,1 М $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяли в 50 мл дистиллированной воде при перемешивании в течение 30 мин. Были получены растворы с концентрацией 0,1, 0,2, и 0,3 М винной

кислоты. К 50 мл раствора винной кислоты с вышеуказанными концентрациями добавляли в водный раствор $Zn(NO_3)_2$ при комнатной температуре со скоростью 5 мл/мин при помощи перистальтического насоса. Затем добавляли 20 мл 1 М раствора NaOH и продолжали перемешивание в течение 30 мин. Осадки отфильтровывали и несколько раз промывали дистиллированной водой. Осадки сушили при 80 °С в течение 24 ч и затем прокаливали на воздухе при 600 °С в течение 2 ч.

Третий способ были получены наностержни оксида цинка с использованием $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и гидроксида калия, затем исследовали влияние температуры отжига на размер и морфологию образующихся НЧ ZnO. Для этого готовили 0,4 М водный раствор нитрата цинка в этаноле и 0,8 М водный раствора гидроксида калия KOH в этаноле. После полного растворения, к водному раствору нитрата цинка по каплям добавляли 0,8 М водный раствор KOH при высокой скорости перемешивания. После полного добавления KOH систему выдерживали течение 2 ч при постоянном перемешивании. Затем центрифугировали и отделяли осадок. Наностержни ZnO трижды промывали дистиллированной водой 3-4 раза и один раз этиловым спиртом, а затем сушили в сушильном шкафу при 100 °С в течение 60 мин и выдерживали в атмосфере воздуха при разных температурах 60, 300, 500, 700 и 900 °С 2 ч.

2.2.3. Получение наночастиц оксида алюминия

Составы и условия получения НЧ Al_2O_3 приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Составы реакционной смеси и условия при получении НЧ Al_2O_3

№	Концентрация $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, М	Концентрация Na_2CO_3 , М	Время синтеза, ч	Концентрация ПАВ, М	$T_{\text{отжига}}$, °С
1	0,03	0,05	12	-	900
2	0,03	0,07	12	-	
3	0,03	0,1	12	-	
4	0,03	0,12	12	-	
5	0,03	0,15	12	-	
6	0,03	0,1	6	-	
7	0,03	0,1	12	-	
8	0,03	0,1	18	-	
9	0,03	0,1	24	-	
10	0,03	0,1	12	0,003 (Олеат натрия)	
11	0,03	0,1	12	0,005 (Олеат натрия)	
12	0,03	0,1	12	0,01 (Олеат натрия)	
13	0,03	0,1	12	0,015 (Олеат натрия)	
14	0,03	0,1	12	0,03 (Глицерин)	
15	0,03	0,1	12	0,05 (Глицерин)	

Первый способ. Синтез НЧ оксида алюминия состоял из двух стадий. На первой стадии были получены частицы гидроксида алюминия, на второй - термически гидроксид алюминия разлагался с образованием НЧ оксида алюминия. Частицы гидроксида алюминия были получены с помощью химического осаждения из раствора. В качестве прекурсоров применялись, готовили 0,03 М водный раствор $Al_2(SO_4)_3$, 0,1 М водный раствор Na_2CO_3 . К водному раствору $Al_2(SO_4)_3$ постепенно со скоростью 5 мл/мин при помощи перистальтического насоса добавляли водный раствор Na_2CO_3 , одновременно интенсивно перемешивая образующийся осадок на магнитной мешалке со скоростью 600 об/мин. После того, как весь объем Na_2CO_3 был добавлен, продолжали перемешивание в течении 12 часов при комнатной температуре. Далее полученный осадок отделяли центрифугированием (скорость 3500 об/мин, 5 мин) и многократно промывали бидистиллированной водой. Затем осадок высушивали при температуре 100 °С в течение 1 ч, а затем для получения НЧ Al_2O_3 прокаливали при 900 °С в течение 2 ч. Стадии получения НЧ оксида алюминия представлены в рисунке 2.2.

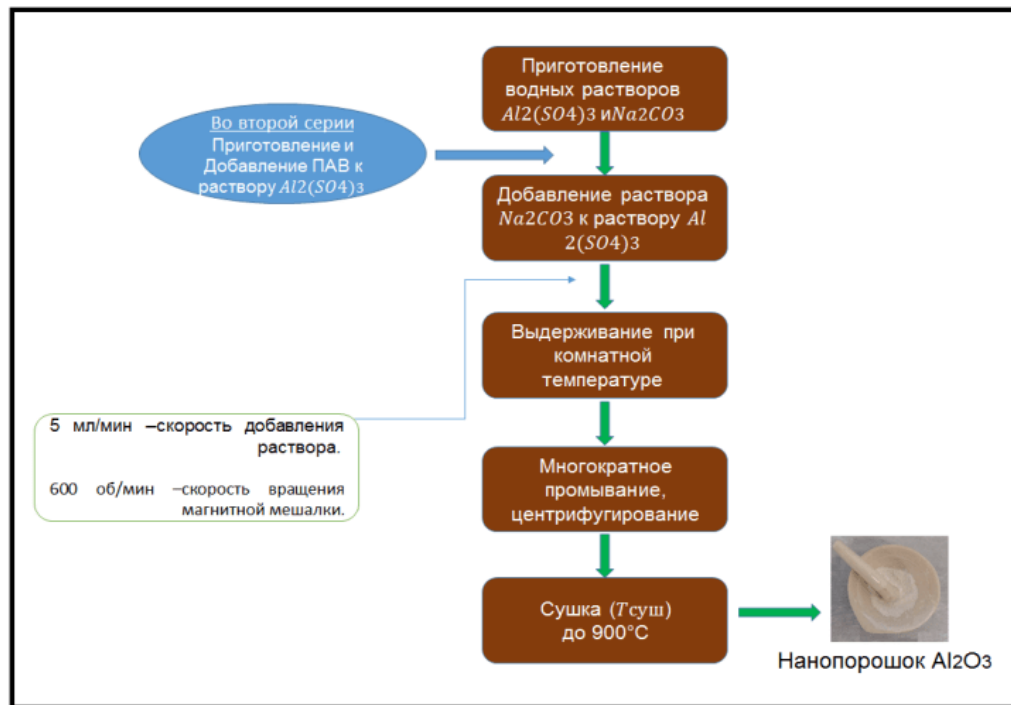


Рисунок 2.2 – Стадии получения НЧ оксида алюминия.

На первой стадии получение НЧ оксида алюминия по приведенной реакции проводили при разных концентрациях Na_2CO_3 - 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,12, и 0,15 М, соответственно и комнатной температуре (23 °С).

Второй способ. При использовании этого способа проводили изучение влияния ПАВ на размер и морфологию НЧ оксида алюминия. Исследовалось влияние двух типов ПАВ: олеат натрия ($\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$) и глицерин ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$). Готовили 0,03 М водный раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,1 М водный раствор Na_2CO_3 и водный раствор олеата натрия с концентрацией 0,003, 0,005, 0,01, 0,015 М. Затем проводили смешение растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и олеата натрия. К водному раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащему ПАВ, со скоростью 5 мл/мин при помощи перистальтического насоса добавляли водный раствор Na_2CO_3 . Далее синтез проводили по описанной в первом способе методике.

Аналогичным образом получали НЧ Al_2O_3 с использованием в качестве модификатора глицерин. На соответствующей стадии вместо водного раствора олеата натрия к раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавляли водный раствор глицерина с концентрациями 0,03 и 0,05 М.

2.2.4. Получение наночастиц оксидов металлов с оболочкой из оксида кремния

В данной работе НЧ оксидов металлов ZnO и Al_2O_3 покрывали SiO_2 по методу Штобера - гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовой фазе.

Получение НЧ $\text{ZnO}@SiO_2$

Для получения $\text{ZnO}@SiO_2$ было приготовлено 100 мл раствора воды в этаноле в объемном соотношении 1:4. В полученный раствор добавляли 1 г порошка НЧ ZnO . Образовавшуюся суспензию перемешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 600 об/мин в течение 40 мин, после чего добавляли 7,7 мл водного раствора аммиака и продолжали перемешивать при тех же условиях. Затем в приготовленную смесь добавляли 4,2 мл ТЭОС, перемешивали 5 мин и выдерживали в течение 6 ч. С помощью

центрифугирования со скоростью 3500 об/мин в течение 5 мин производили отделение получившегося осадка НЧ ZnO@SiO_2 от раствора и продуктов реакции. Затем осадок промывали 4-5 раз бидистиллированной водой. После осадок высушивали при температуре 100 °С в течение 5 ч. Стадии получения НЧ ZnO@SiO_2 представлены на рисунке 2.3

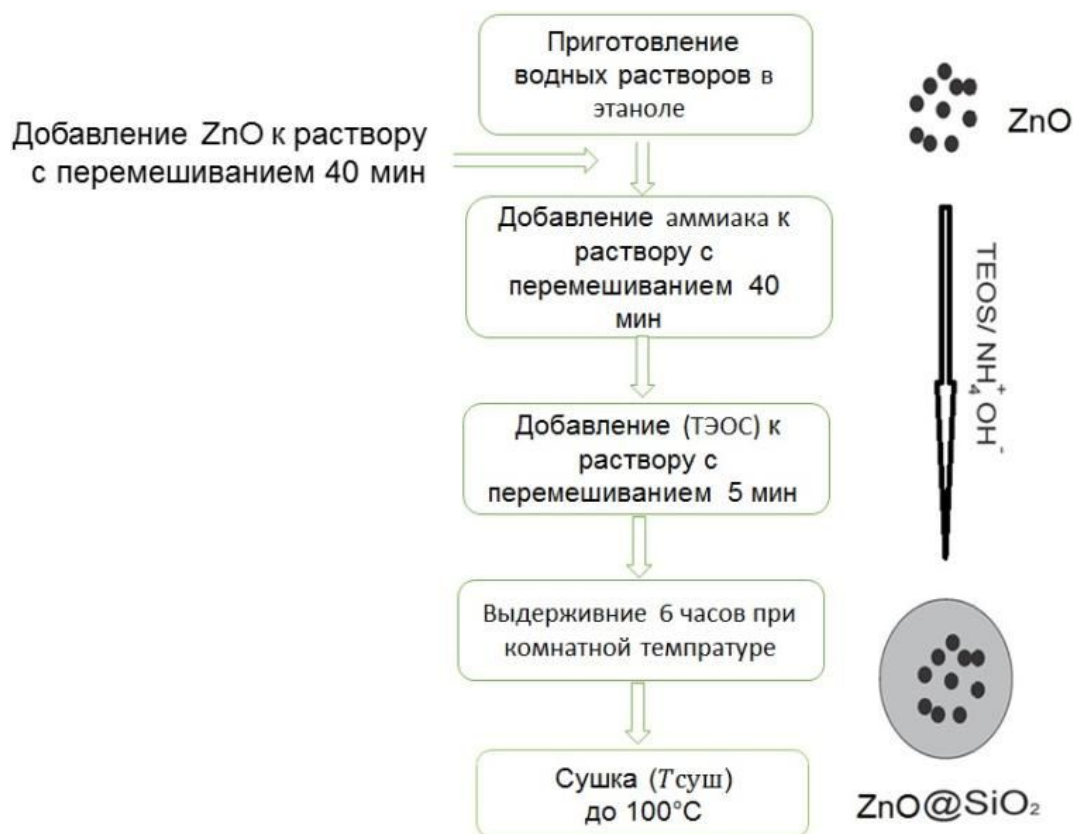


Рисунок 2.3–Стадии получения НЧ ZnO@SiO_2 .

Получение НЧ $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$

Для получения НЧ $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ готовили 100 мл раствора воды в этаноле в объемном соотношении 1:4. Затем в полученный раствор добавляли 1 г порошка НЧ Al_2O_3 , далее перемешивали со скоростью 600 об/мин в течение 40 мин, после чего добавляли 7,7 мл водный раствор аммиака и продолжали перемешивать при тех же условиях. Затем в приготовленную смесь добавляли 4,2 мл ТЭОС, перемешивали 5 мин и выдерживали в течение 6 ч. С помощью

центрифугирования производили отделение получившегося осадка НЧ $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. Далее осадок сушили при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч.

2.2.5. Получение наночастиц оксида меди (I)

Методика синтеза НЧ оксида меди (I) описана в работе [247]. Получали раствор, добавив 1,25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл дистиллированной воды при интенсивном перемешивании. Затем получили три раствора, растворив 3, 6 или 9 г ПЭГ 1500 в 50 мл дистиллированной воды. а затем добавляли каждый раствор ПЭГ 1500 в водный раствор сульфата меди. Далее готовили раствор, растворив 1 г аскорбиновой кислоты и 0,4 г NaOH в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор добавляли к предыдущему раствору со скоростью 5 мл/мин при помощи перистальтического насоса. Также готовили 50 мл водного раствора, содержащего 0,4 г NaBH_4 при перемешивании, и потом добавили 50 мл водного раствора, содержащего 0,4 г NaBH_4 к первому раствору, также со скоростью 5 мл/мин при помощи перистальтического насоса и перемешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 600 об/мин в течение 90 мин. В результате был получен водный раствор темно-красного цвета. Темно-красный раствор выдерживали в течение 1 сут. На следующий день центрифугировали, затем осадок промывали 3 раза бидистиллированной водой. Осадок сушили при $130\text{ }^\circ\text{C}$, при этом цвет осадка стал оранжевым. Затем осадок прокаливали в течение 1 ч при $650\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Получение композиционных наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы

При получении нанокомпозитов НЧ оксидов металлов добавляли в различных концентрациях к НПЭС, затем смесь подвергали воздействию ультразвука в течение 15 мин. Далее образцы композиционных материалов получали с использованием инициатора и ускорителя отверждения, перемешивая со скоростью 400 об/мин и при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. На рисунке 2.4 показаны основные стадии получения образцов нанокомпозитов на основе НПЭС.



Рисунок 2.4—Стадии получения нанокompозита на основе НПЭС.

Для получения нанокompозита с добавлением ПФМ в полиэфирную смолу вводили нанопорошки. Далее смесь перемешивалась с помощью ультразвука в течение 15 мин для равномерного распределения. Затем добавили ускоритель и отвердитель при перемешивании со скоростью 400 об/мин. Далее выдерживали при температуре 60 °С в течение 5 ч. Составы композитов приведены в таблицах 2.4,5 и 6.

Таблица 2.4. Составы для получения композитов с НЧ ZnO и ПФМ на основе НПЭС в мас.%

Смола	ZnO*	ПФМ	Ускоритель	Отвердитель
92,93	1	3	0,28	2,79
91,96		4	0,28	2,76
91,00		5	0,27	2,73
90,03		6	0,27	2,70
91,00	2	3	0,28	2,76
90,03		4	0,27	2,73
89,06		5	0,27	2,70
88,09		6	0,27	2,67
91,00	3	3	0,27	2,73
90,03		4	0,27	2,70
89,06		5	0,27	2,67
88,09		6	0,26	2,64

*НЧ сферической или стержнеобразной формы

Таблица 2.5. Составы для получения композитов с НЧ Al_2O_3 и ПФМ на основе НПЭС в мас.%

Смола	Al_2O_3	ПФМ	Ускоритель	Отвердитель
92,93	1	3	0,28	2,79
91,96		4	0,28	2,76
91,00		5	0,27	2,73
90,03		6	0,27	2,70
91,00	2	3	0,28	2,76
90,03		4	0,27	2,73
89,06		5	0,27	2,70
89,06		6	0,27	2,67
91,00	3	3	0,27	2,73
90,03		4	0,27	2,70
89,06		5	0,27	2,67
88,1		6	0,26	2,64

Таблица 2.6. Составы для получения композитов, содержащих смеси НЧ и ПФМ на основе НПЭС в мас.%

Смола	ZnO@SiO ₂	Al ₂ O ₃ @SiO ₂	Cu ₂ O	ПФМ	Ускоритель	Отвердитель
89,1	1,9	-	0,1	6	0,26	2,64
89,1	1,8	-	0,2	6	0,26	2,64
89,1	1,7	-	0,3	6	0,26	2,64
89,1	1,6	-	0,4	6	0,26	2,64
89,1	1,5	-	0,5	6	0,26	2,64
89,1	-	1,9	0,1	6	0,26	2,64
89,1	-	1,8	0,2	6	0,26	2,64
89,1	-	1,7	0,3	6	0,26	2,64
89,1	-	1,6	0,4	6	0,26	2,64
89,1	-	1,5	0,5	6	0,26	2,64

На рисунке 2.5 представлен схематическое изображение, иллюстрирующие процесс затухания горения в присутствии антипиренов.

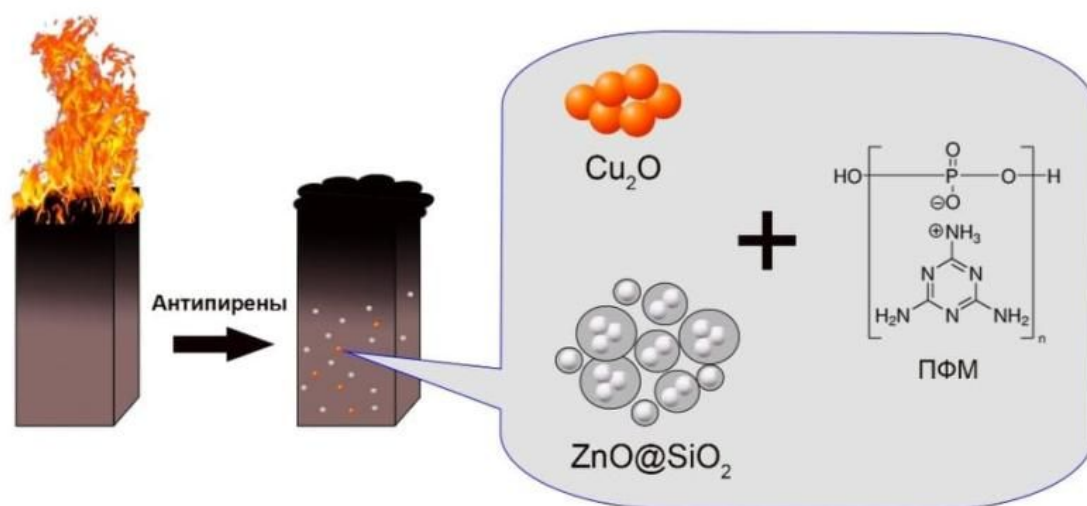


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение, иллюстрирующее процесс затухания горения в присутствии антипиренов: НЧ и ПФМ.

2.4. Методы исследований наночастиц и композиционных материалов

В данной работе были использованы методы анализа НЧ, термостойкости и огнестойкости полимерных нанокomпозиционных материалов. На рисунке 2.6 представлена общая схема методов, использованных для определения характеристик материалов.



Рисунок 2.6–Схема методов исследования полимерных нанокомпозитов.

2.4.1. Сканирующая электронная микроскопия

Изображения СЭМ могут дать представление о морфологии и размерах НЧ, о структуре полимерного нанокомпозита. В данной работе был использован СЭМ JEOL JSM 6510 в ЦКП РХТУ им. Д.И.Менделеева. На рисунке 2.7 показан СЭМ, использованный в данной работе.



Рисунок 2.7– Фотография СЭМ JEOL JSM-6510LV

Для получения изображений исследованных образцов использовали ускоряющее напряжение до 30 кВ, диаметр луча 30 нм, разрешающая способность 3 нм, регистрируемый сигнал - вторичные электроны. При подготовке пробы образец наклеивался на алюминиевые объектные столики с помощью электропроводного углеродного скотча. Затем на образцы напыляли тонкий слой платины (~8 нм) в установке магнетронного напыления JFC-1600 фирмы JEOL методом электродугового испарения платины. Ток дуги 30мА, время испарения 25-30 с.

2.4.2. Просвечивающая электронная микроскопия

С помощью ПЭМ JEM-JEM-1011 при ускоряющем напряжении от 40 до 100 кэВ и увеличением от 100х до 600000х изучили морфологию образцов. Перед экспериментами суспензию НЧ в воде распыляли ультразвуком на медную еточку, покрытую углеродом.

2.4.3. Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием (ИК-Фурье)

ИК-Фурье спектроскопия используется для определения химической структуры веществ. В данной работе исследовались ИК спектры на приборе Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc) в области 375 до 4000 см^{-1} как показано на рисунке 2.8. Образцы готовили в виде таблеток в KBr для измерения.



Рисунок 2.8–Спектрометр Nicolet 380.

2.4.4. Рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновская дифракция используется для изучения характеристики структуры НЧ и нанокompозита. Благодаря ней можно определить, является ли структура агломерированной, интеркалированной или расслоенной. Для анализа был использован дифрактометр Bruker D8 Advance с излучением $\text{CuK}\alpha$ (длина волны $\lambda = 1,54187\text{ \AA}$).

2.4.5. Термогравиметрический анализ

термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) являются широко используемыми для изучения механизма термической деструкции и термостабильности полимерных нанокompозитов. Был проведен ТГА образцов полимерных композиционных наноматериалов с использованным синхронного термоанализатора NETZSCH STA 449 F5 Jupiter, как

показано на рисунке 2.9. Измерения проводили в интервале температур 25-600 °С со скоростью нагрева – 10 °С/мин в токе азота в алюминиевых тиглях.



Рисунок 2.9– Термогравиметрическое оборудование.

2.4.6. Определение скорости горения

Скорость горения композиционных наноматериалов на основе НПЭС определяли по ГОСТ 21207-81 "Пластмассы. Метод определения воспламеняемости". Для этого применялась пластина образца размером 75x10x1 мм. Ее закрепляли в горизонтальном положении так, чтобы отрезок длины, который не закреплен, был не менее 40 мм. Образец поджигался так, чтобы пламя располагалось под углом $45 \pm 1^\circ$. Сразу же после поджигания образца горелка включили секундомер для измерения времени горения образца.

2.4.7. Определение коксового остатка

Карбонизированный остаток композиционных наноматериалов на основе смолы изучали с помощью ГОСТ 19932-99 "Нефтепродукты. Определение коксуюемости методом Конрадсона". Навеску полимерного материала массой 0,3-1,0 г, помещали в предварительно подготовленные тигли и выдерживали их при температуре 350°C в течение 30 мин, затем охлаждали и взвешивали.

Коксовое число (КЧ) вычислялось по формуле:

$$\text{КЧ} = \frac{m_1 * 100}{m_0}, \% \quad (2.1)$$

где m_1 - масса образца после сжигания, m_0 - масса образца до сжигания.

2.4.8. Элементный анализ образцов

Для анализа состава образцы нанопорошков, композиционных материалов или карбонизированных остатков композиционных материалов использовались микроструктурный анализ и элементное картирование с помощью растрового электронного микроскопа (SEM JEOL 1610LV) с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа (JEOL, Япония; SSD X-Max Inca Energy Oxford Instruments). Образование кокса является показателем огнестойкости, показывающим, что горючие летучие вещества не переходят в газовую фазу и, следовательно, скорость тепловыделения уменьшается. Элементный анализ остатка кокса, образовавшегося после теста с коническим калориметром, может помочь определить компоненты кокса.

2.4.9. Испытание наокомпозитов на прочность при изгибе

Испытание на прочность на изгиб НПЭС композитов было проведено по ГОСТ 4648-2014. Образцы имели размер 120x15x10 мм. Скорость нагружения определяется скоростью движения давящего стержня, закрепленного в подвижной головке испытательной машины, которая находилась в пределах 20-60 мм/мин. Прочность на изгиб композита материалов была рассчитана по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{1,5FL}{bh^2} \quad (2.2)$$

где F - нагрузка, при которой происходит разрушение образца, L- расстояние между опорами, мм; b - ширина образца, мм; h - толщина образца, мм.

2.4.10. Испытание нанокompозитов на прочность при сжатии

Тест проводился по ГОСТ 4651-82. Тест проводили на пяти образцах, имеющих форму цилиндра диаметром 10 мм и длиной 15 мм. Образец помещали между двумя пластинами и подвергали действию сжимающей силы со скоростью нагружения 2,5 МПа/с до полного разрушения образца. Прочность при сжатии была рассчитана по формуле:

$$\sigma_{\text{сж}} = \frac{F}{S} \quad (2.3)$$

где F - нагрузка, при которой образец разрушается, Н; S - площадь поперечного сечения образца мм².

Относительную деформацию находили по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} * 100\% \quad (2.4)$$

где Δh - изменение высоты образца, h_0 - начальная высота образца.

2.4.11. Испытание нанокompозитов на прочности при растяжении

Тест проводили по ГОСТ 11262- 2017. Образцы изготавливали в форме гантелей с шириной головки 20 мм, длиной 150 мм и толщиной 1-4 мм. Образец закрепляли в зажимах машины и подвергают воздействию равномерно возрастающей нагрузки со скоростью растяжения 10-20 мм/мин до разрыва образца. Прочность при растяжении в МПа вычисляли по формуле:

$$\sigma_{\text{раст}} = \frac{F}{S} \quad (2.5)$$

где F - F - нагрузка, при которой происходит разрыв образца; S - площадь поперечного сечения образца до испытания, мм².

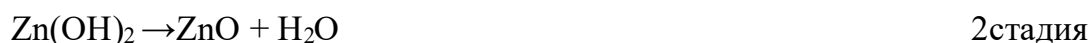
3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез и исследование свойств наночастиц оксида цинка

3.1.1. Наночастицы оксида цинка сферической формы

Так как огнезамедляющие свойства зависят от природы и морфологии НЧ, в данной работе было проведено исследование влияния концентрации гидроксида натрия и таких ПАВ, как олеат натрия и лаурилсульфат натрия (в разделах 2.2.1) на размер и форму НЧ оксида цинка.

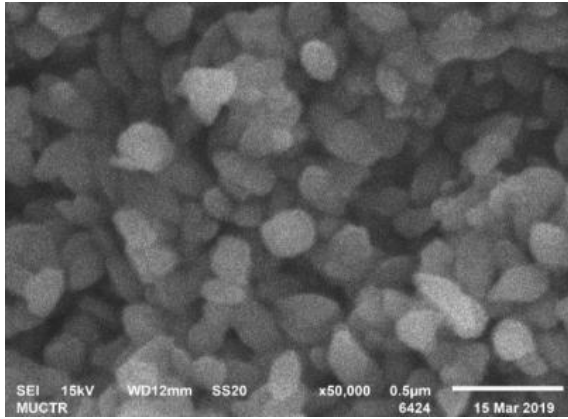
Образование НЧ ZnO происходило в соответствии со следующими реакциями:



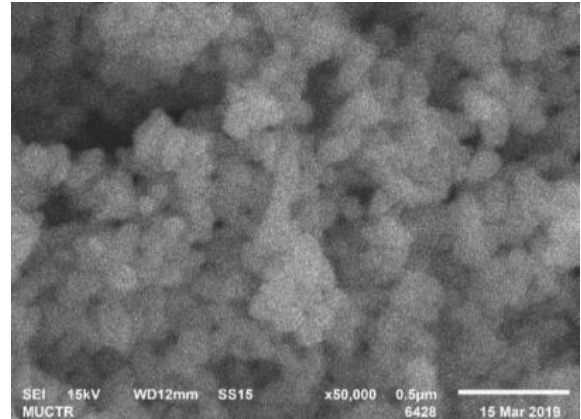
3.1.1.1. Влияние концентрации гидроксида натрия на свойства синтезируемых наночастиц оксида цинка

В работе было проведено изучение влияния концентрации гидроксида натрия в реакционной среде на размер и морфологию НЧ ZnO.

Были приготовлены водные растворы $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NaOH с разными концентрациями, приведенными в таблице 2.2. Концентрация NaOH варьировалась от 0,3 до 2,0 М. Размер и морфологию НЧ определяли по микрофотографиям, полученным с помощью СЭМ. На рисунке 3.1 приведены СЭМ-фотографии НЧ ZnO, синтезированных при концентрации NaOH 0,5 и 1,0 М. При концентрации NaOH 1,5 и 2,0 М были синтезированы НЧ, аналогичные изображенным на рисунке 3.1, полученным при концентрации NaOH 0,5 и 1,0 М. По полученным микрофотографиям были построены гистограммы (рисунок 3.2).

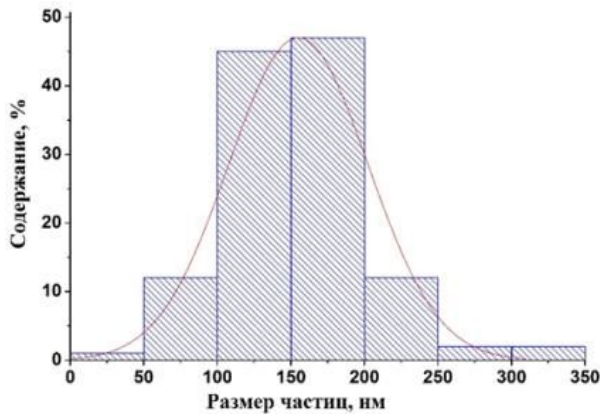


а

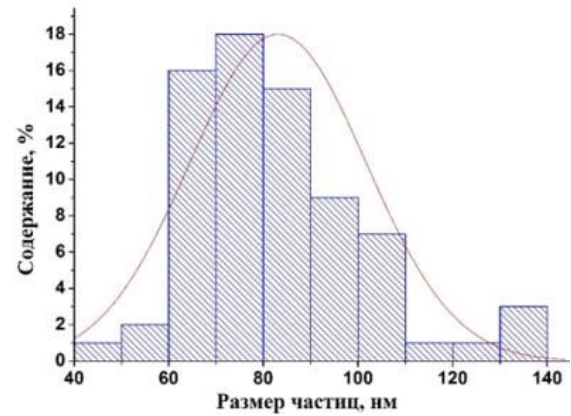


б

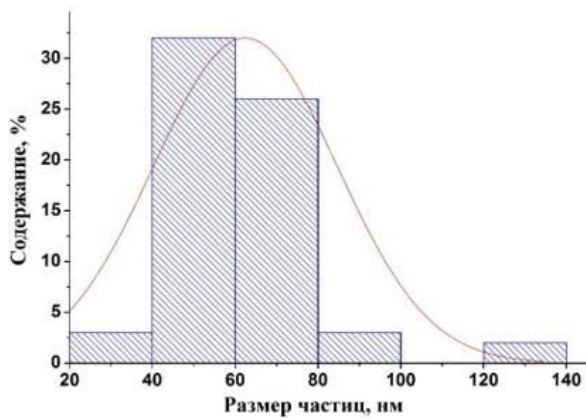
Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения НЧ оксида цинка, полученных при концентрации NaOH 0,5 (а) и 1,0 М (б).



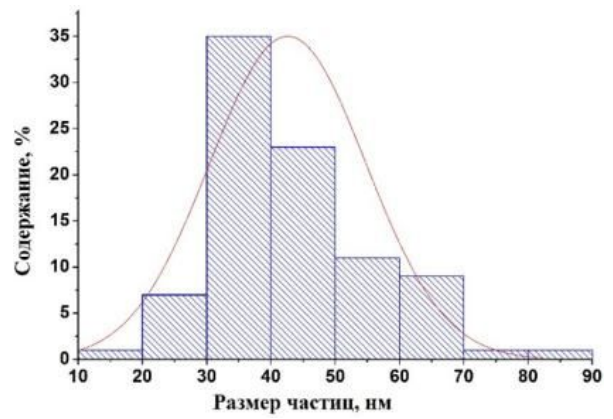
а



б



в



г

Рисунок 3.2 – Распределения по размерам НЧ оксида цинка, полученных при концентрации NaOH 0,5 (а), 1,0 (б), 1,5 М (в) и 2,0 М (г).

При концентрации гидроксида натрия менее 0,2 М происходило образование частиц ZnO, средний размер которых приближался к микрометровому [88]. С увеличением концентрации NaOH от 0,5 до 2,0 М средний размер частиц уменьшался от 155 до 44 нм, как показано в таблице 3.1. При этом НЧ ZnO имели форму, близкую к сферической.

Таблица 3.1. Влияние концентрации NaOH на средний размер частиц ZnO

Концентрация Zn(CH ₃ COO) ₂ , М	Концентрация NaOH, М	Средний размер частиц ZnO, нм
0,1	0,5	155±15
0,1	1,0	82±10
0,1	1,5	63±10
0,1	2,0	44±8

Также для сопоставления результатов по определению формы и размера НЧ ZnO был проведен ПЭМ-анализ образца, синтезированного при концентрации NaOH 2 М. Как следует из рисунка 3.3, НЧ ZnO имели сферическую форму, средний размер составлял 35±5 нм. Полученные данные коррелируют с результатами СЭМ-анализа (таблица 3.1).

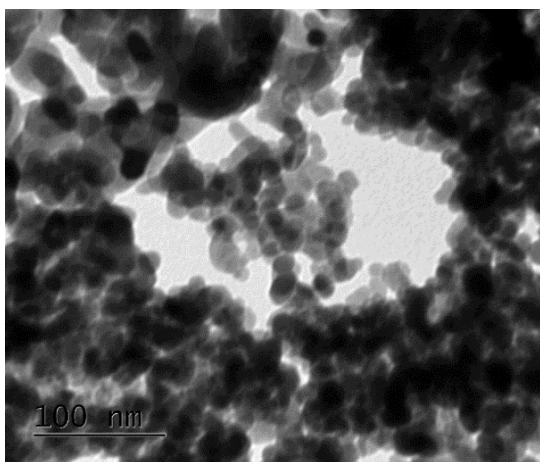


Рисунок 3.3–ПЭМ- изображение НЧ оксида цинка, синтезированных при концентрации NaOH 2 М.

На рисунке 3.4 приведен ИК-спектр в диапазоне $500\text{-}3500\text{ см}^{-1}$ образца НЧ ZnO, который был синтезирован из ацетата цинка при концентрации NaOH 2 М. В таблице 3.2 представлены значения характеристических пиков. Данные ИК-спектра, ясно показывают, что характерные пики поглощения Zn-O расположены около 436 см^{-1} . Пик около 1631 см^{-1} приписывается симметричным валентным колебаниям группы C=O. Пик 2918 см^{-1} отражаются из-за изгиба связи C-H. Такие полосы не считаются загрязнением в образце [248]. Также широкий пик валентных колебаний O-H при 3434 см^{-1} обусловлен адсорбцией воды на поверхности образца.

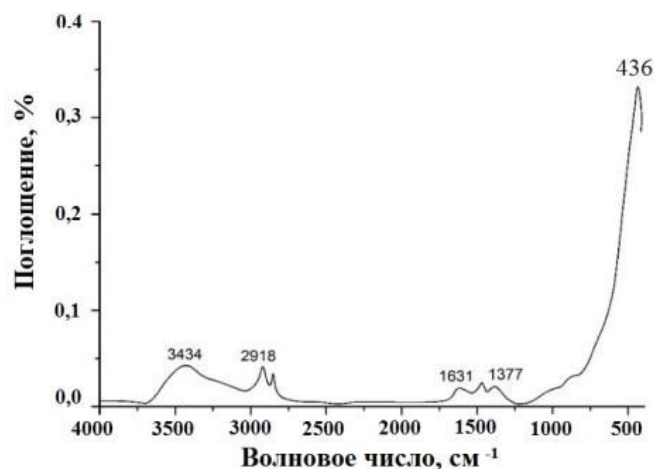


Рисунок 3.4– ИК спектр НЧ оксида цинка, синтезированных при концентрации NaOH 2 М.

Таблица 3.2. Таблица характеристических пиков в образце НЧ ZnO

Волновое число, см^{-1} (пики)	Фрагмент молекулы
436	Zn-O
1377	Симметричные колебания O-H
1631	C=O
2918	Валентные колебания C-H
3414	Валентные колебания O-H

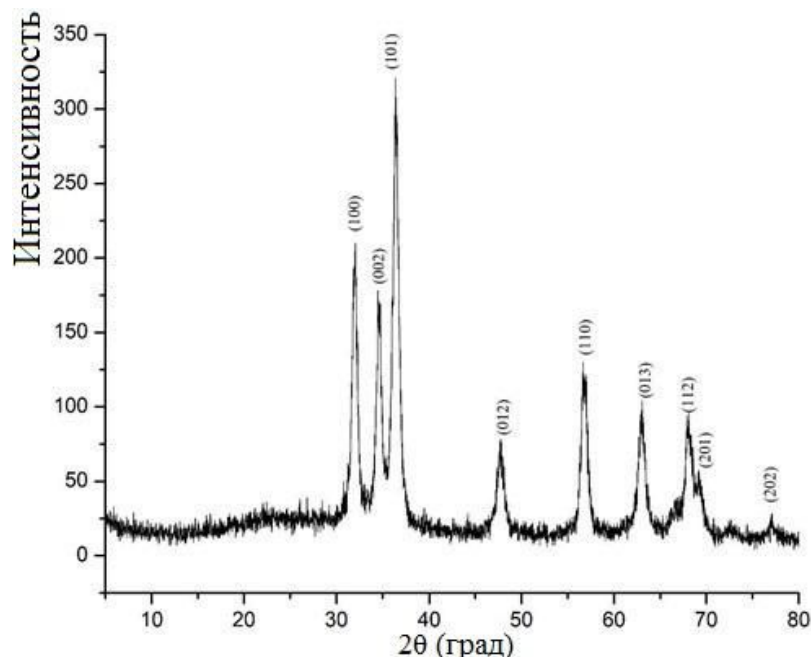


Рисунок 3.5–РФА-дифрактограмма НЧ ZnO, синтезированных при концентрации NaOH 2 М, и прокаленных при 300 °С в течение 2 ч.

На рисунке 3.5 приведена рентгеновская дифрактограмма образца НЧ ZnO, синтезированных при концентрации NaOH 2 М и подвергнутых термообработке при 300 °С в течение 2 ч. На дифрактограмме присутствуют несколько пиков, характерных для гексагонального вюрцита ZnO. Пики совпадают с кристаллическими структурами с плоскостями (002), (100), (101), (012), (110), (013), (112), (201) и (202). Это свидетельствует, что образец состоит из фазы оксида цинка. Не было обнаружено пиков побочных продуктов, таких как $Zn(OH)_2$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$.

3.1.1.2. Влияние поверхностно-активных веществ - олеата натрия и лаурилсульфата натрия на свойства наночастиц оксида цинка

В данной работе исследовалось влияние концентраций олеата натрия и лаурилсульфата на размер и морфологию НЧ ZnO. Синтез проводили по описанной в разделе 2.2.1 методике. Были приготовлены образцы ZnO, описание образцов приведено в таблице 2.2. В качестве прекурсора использовался 0,1 М водный раствор ацетата цинка, концентрация гидроксида натрия составляла 0,5 М.

Влияние олеата натрия на морфологию и размер частиц ZnO

С помощью СЭМ было проведено исследование морфологии и размеров частиц ZnO, синтезированных в присутствии олеата натрия в реакционной среде, рисунке 3.6. Распределения частиц по размерам представлены на рисунке 3.7, средние размеры частиц приведены в таблице 3.3. Можно заметить, что с увеличением концентрации олеата натрия от 0,01 до 0,02 М размеры частиц ZnO уменьшались от 155 до 107 нм. Форма частиц ZnO, синтезированных при концентрациях олеата натрия 0,01 и 0,015 М была близкой к сферической.

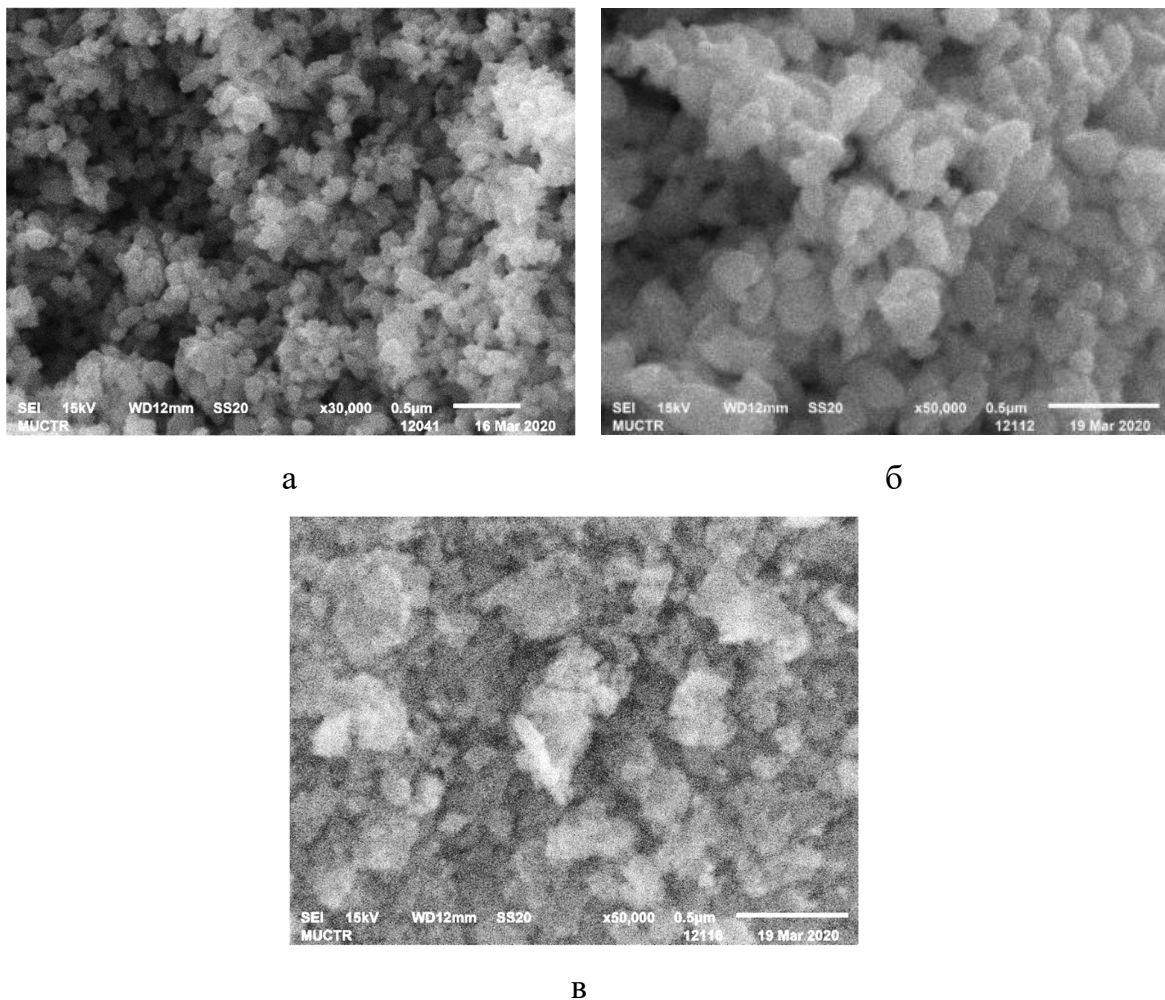


Рисунок 3.6–СЭМ-изображения частиц оксида цинка, полученных при концентрации NaOH 0,5 М и концентрации олеата натрия 0,01 (а), 0,015 (б) и 0,02 М (в).

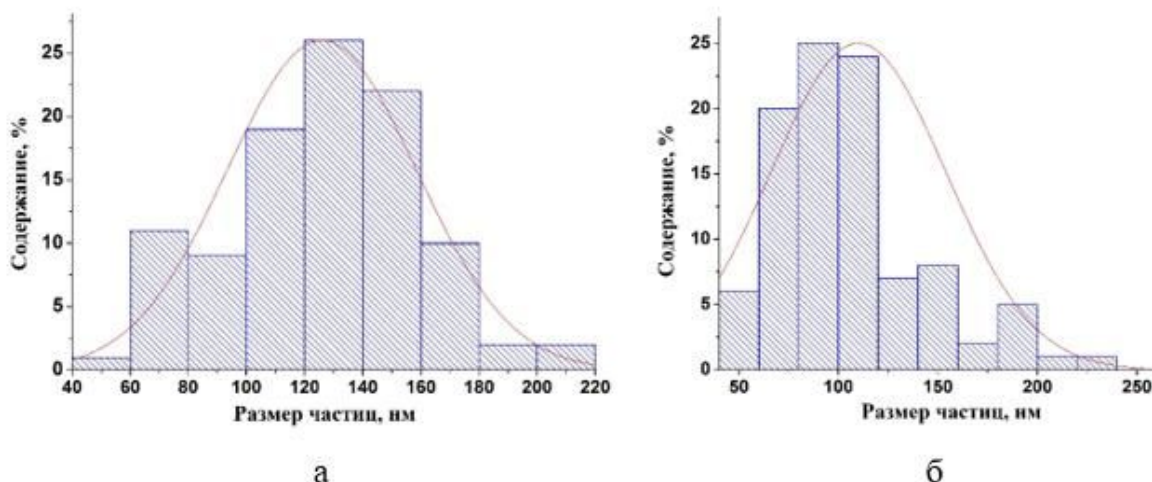


Рисунок 3.7–Распределения по размерам частиц оксида цинка, полученных при концентрации NaOH 0,5 М и концентрации олеата натрия 0,01 (а) и 0,015 М (б).

Таблица 3.3. Влияние концентрации олеата натрия на средний размер частиц ZnO

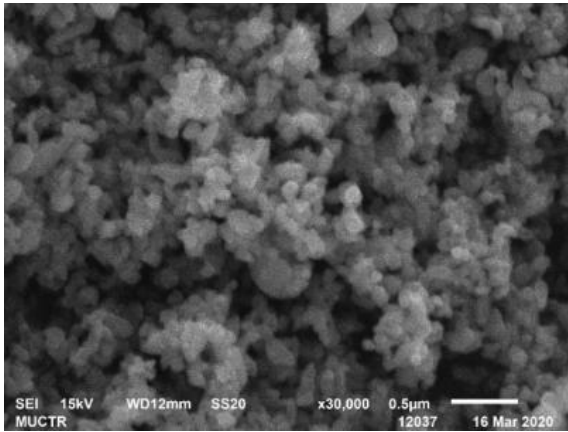
Концентрация Zn(CH ₃ COO) ₂ , М	Концентрация NaOH, М	Концентрация олеата натрия, М	Средний размер частиц, нм
0,1	0,5	-	155±15
0,1	0,5	0,01	124±15
0,1	0,5	0,015	107±12
0,1	0,5	0,02	Сросшиеся агрегаты частиц

При концентрации олеата натрия 0,02 М интенсивно протекала агрегация частиц, что привело к образованию сросшихся агрегатов частиц ZnO. Поэтому для синтеза частиц ZnO надо использовать добавки олеата натрия в реакционную смесь в концентрациях менее 0,02 М.

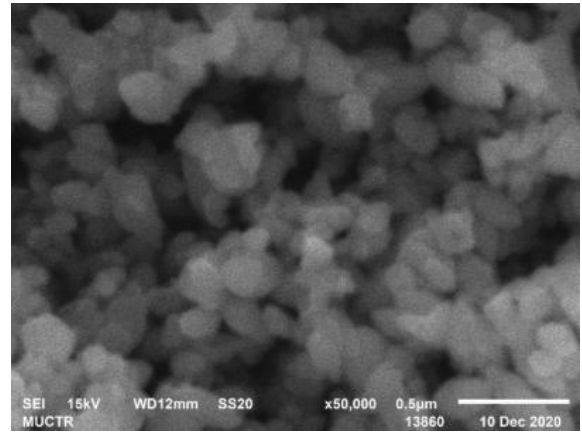
Влияние лаурилсульфата натрия на морфологию и размер частиц ZnO

На рисунках 3.8 и 3.9 приведены СЭМ-изображения образцов нанопорошка ZnO и распределения частиц по размерам. Таблица 3.4 демонстрирует влияние ПАВ лаурилсульфата натрия на средний размер частиц ZnO. Как видно из

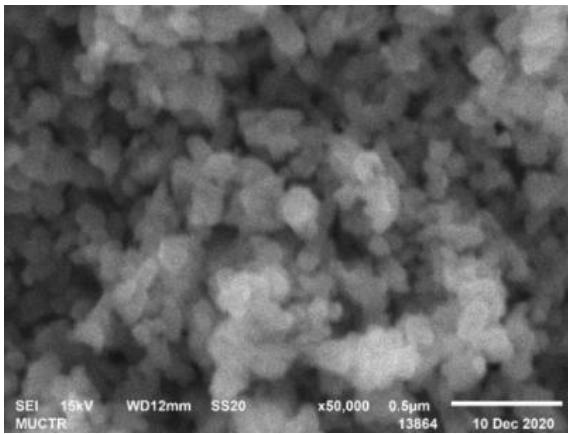
представленных результатов, с увеличением концентрации лаурилсульфата натрия от 0,005 до 0,02 М размеры частиц ZnO уменьшались от 155 до 80 нм, их форма была близкой к сферической. При концентрации лаурилсульфата 0,02 М произошли изменения в форме частиц ZnO, так как появились НЧ стержнеобразной формы со средней длиной 257 ± 15 нм и средней толщиной 40 ± 10 нм.



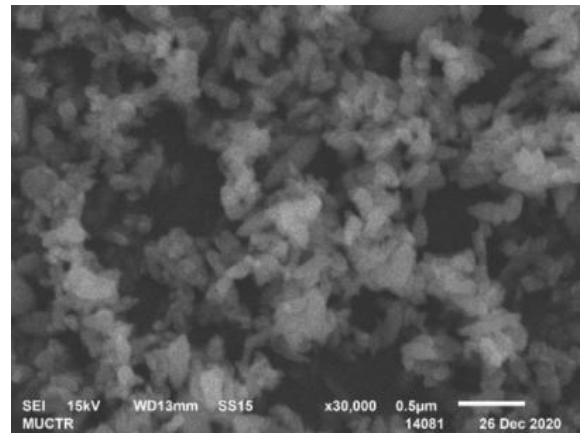
а



б

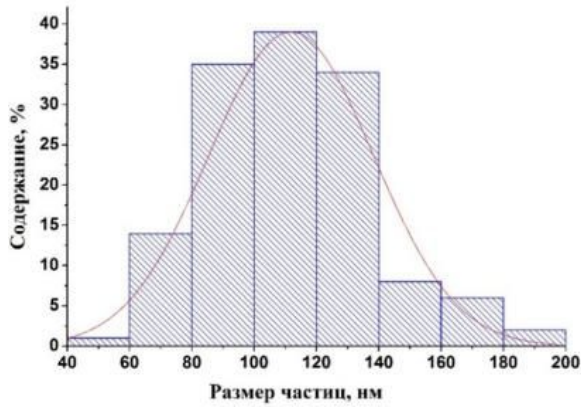


в

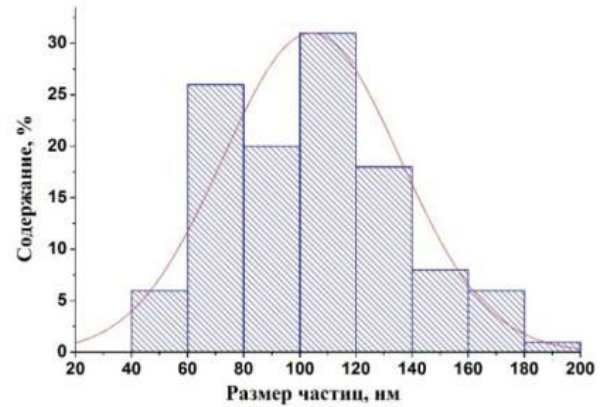


г

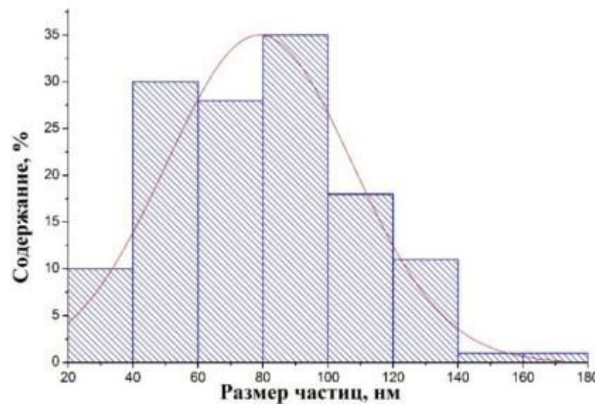
Рисунок 3.8–СЭМ-изображения НЧ оксида цинка, полученных при концентрации 0,5 М NaOH и лаурилсульфата натрия 0,005 (а), 0,01 (б), 0,015 (в), и 0,02 (г) М.



а



б



в

Рисунок 3.9–Распределения по размерам НЧ оксида цинка, полученных при концентрации NaOH 0,5 М и лаурилсульфата натрия 0,005 (а), 0,01 (б), 0,015 М (в).

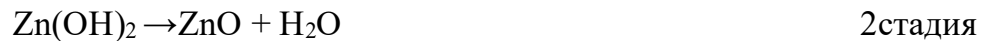
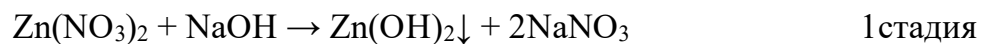
Таблица 3.4. Влияние концентрации лаурилсульфата натрия на средний размер частиц Zn

Концентрация Zn(CH ₃ COO) ₂ , М	Концентрация NaOH, М	Концентрация лаурилсульфата натрия, М	Средний размер частиц, нм	Форма частиц
0,1	0,5	-	155±15	Сферический
0,1	0,5	0,005	110±12	Сферический
0,1	0,5	0,01	105±10	Сферический
0,1	0,5	0,015	80±10	Сферический
0,1	0,5	0,02	Длина:257±15 диаметр:40±10	Стержнеобразная

Таким образом, при увеличении концентрации лаурилсульфата натрия в реакционной смеси до 0,02 М происходит образование частиц ZnO стержнеобразной формы.

3.1.2. Наночастицы оксида цинка стержнеобразной формы

В данной работе были синтезированы частицы ZnO стержнеобразной формы с помощью методики, описанной в разделе 2.2.2. Образцы были приготовлены на основе 0,04 М раствора нитрата цинка и 0,2 М раствора гидроксида натрия. Образование НЧ ZnO происходило по следующим стадиями:



Посредством СЭМ были изучены размер и морфология частиц ZnO. На рисунке 3.10 приведена микрофотография, на которой видны НЧ оксида цинка удлинной формы: диаметром ~120 нм и длиной ~270 нм.

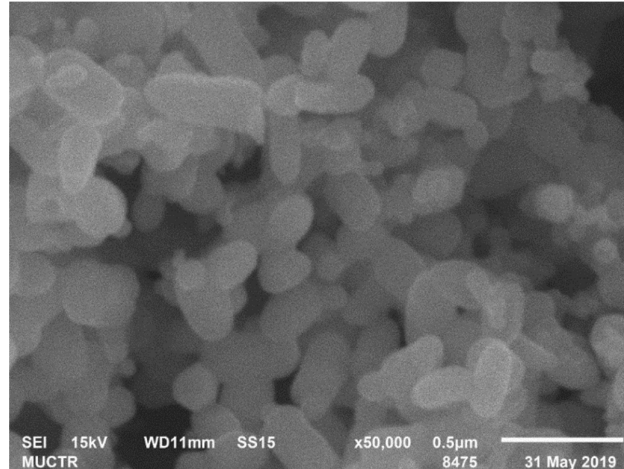


Рисунок 3.10–СЭМ-изображение частиц ZnO, полученных при концентрации нитрата цинка 0,04 М и NaOH 0,2 М.

Было проведено исследование влияния винной кислоты на формирования частиц оксида цинка стержнеобразной формы. Синтез проводили в 0,1 М растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, содержащем 0,1, 0,2, и 0,3 М винной кислоты, при добавлении 1 М

раствора гидроксида натрия. Размеры и морфология полученных образцов ZnO были исследованы с помощью СЭМ.

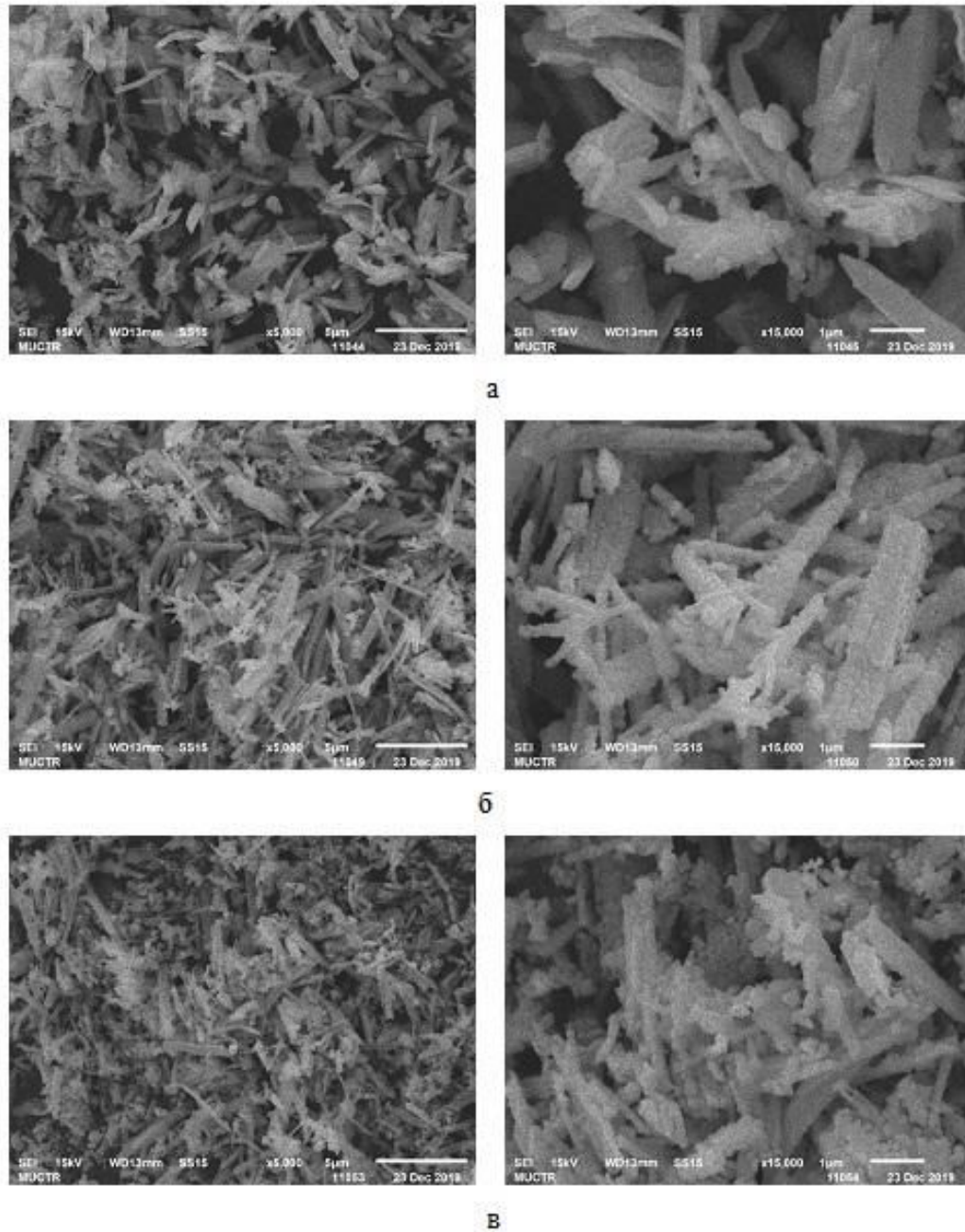


Рисунок 3.11– СЭМ-изображения НЧ оксида цинка, синтезированных при концентрации винной кислоты 0,1 (а), 0,2 (б) и 0,3 М (в) в реакционной смеси. Микрофотографии слева получены при меньшем увеличении, справа - при большем

На рисунке 3.11 приведены СЭМ-изображения образцов, синтезированных при различных концентрациях винной кислоты. Обнаружено, что НЧ оксида цинка в образцах ZnO, синтезированных в присутствии 0,1, 0,2 или 0,3 М винной кислоты сформировались в форме стержней. При увеличении концентрации винной кислоты размеры частиц ZnO уменьшались. характеристики средний размер частиц ZnO в форме стержней, при различных концентрациях винной кислоты приведен в таблице 3.5. При концентрации винной кислоты 0,3 М происходило образование не только стержней ZnO, но и частиц сферической формы. Причем сферические частицы ZnO осаждались на поверхности частиц стержнеобразной формы.

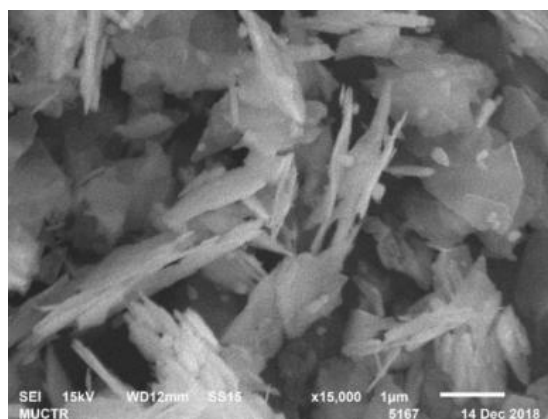
Таблица 3.5. Влияние концентрации винной кислоты на средний размер стержней ZnO

Концентрация винной кислоты, М	Средняя длина, нм	Средняя толщина, нм
0,1	1800±190	430±52
0,2	1340±148	190±25
0,3	1250±140	115±15

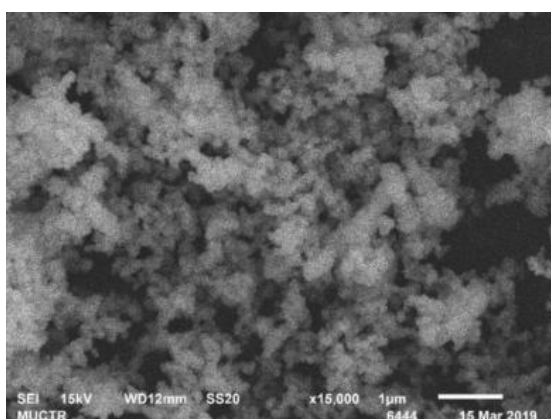
Таким образом, для получения НЧ оксида цинка стержнеобразной формы следует проводить синтез в присутствии винной кислоты в концентрации 0,1 и 0,2 М.

3.1.3. Влияния температуры отжига на морфологию наночастиц оксида цинка

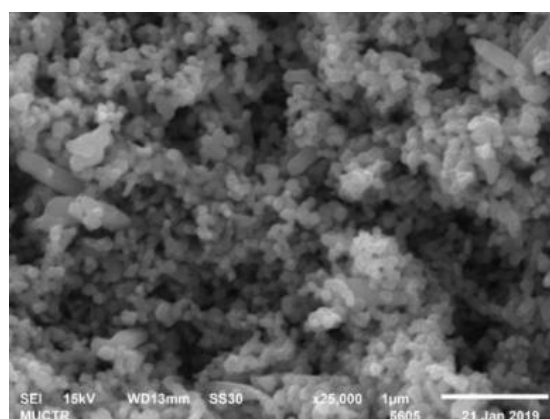
В данном разделе изучалось влияние температуры процесса сушки на морфологию НЧ оксида цинка. НЧ оксида цинка были получены из 0,4 М водного раствора нитрата цинка и 0,8 М водного раствора гидроксида калия.



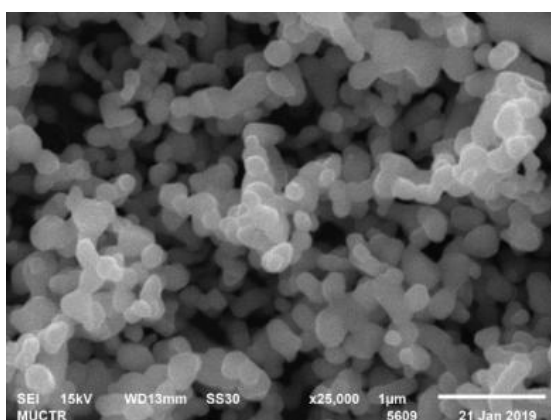
а



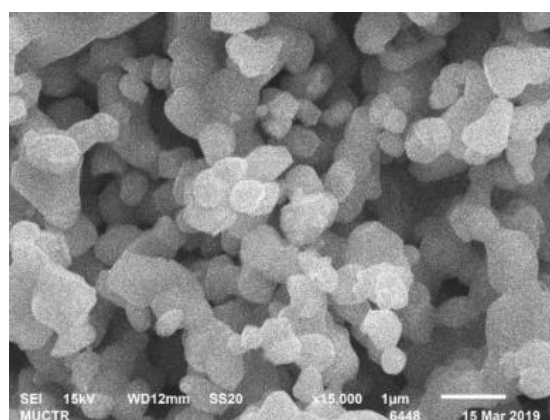
б



в



г



д

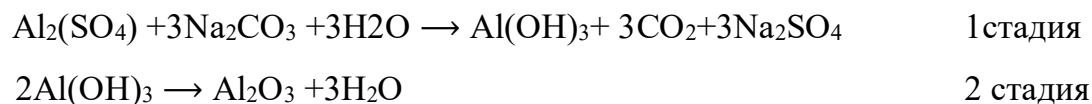
Рисунок 3.12 – СЭМ-изображения НЧ ZnO, которые после синтеза высушивались при 60 °С (а) или отжигались при 300 (б), 500 (в), 700 (г) или 900 °С (д).

Для исследования влияния температуры на морфологию частиц производилась сушка в атмосфере воздуха при температуре 60 °С или отжиг при температурах 300, 500, 700 °С или 900 °С. На рисунке 3.12 приведены СЭМ-изображения полученных образцов. Частицы оксида цинка, которые после синтеза были высушены при 60 °С имели стержнеобразную форму. При термической обработке происходило образование частиц округлой формы. По-видимому, стержни состояли из агрегированных отдельных частиц округлой формы, которые при быстрой сушке образца при высокой температуре распадались. С ростом температуры размер округлых частиц возрастал, то есть происходила агломерация и срастание НЧ оксида цинка. Наиболее интенсивно этот процесс протекал при температуре 700 °С и выше.

Таким образом, термическую обработку НЧ оксида цинка следует проводить при температурах ниже 700 °С.

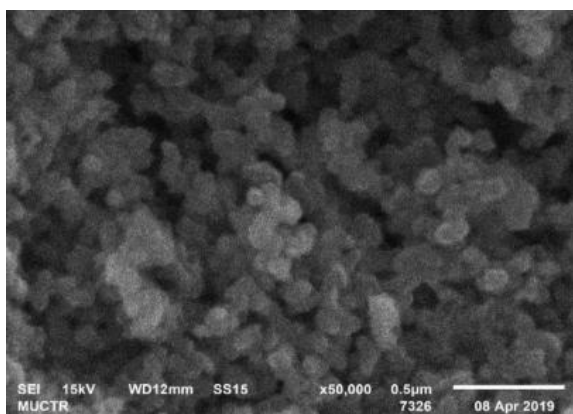
3.2. Синтез и исследование свойств наночастиц оксида алюминия

В работе было проведено исследование влияния концентрации карбоната натрия и ПАВ - олеата натрия на размер и морфологию НЧ оксида алюминия, а также изучено влияние времени синтеза и условий термической обработки данных НЧ. Синтез НЧ алюминия проводили по методике, описанной в разделе 2.2.3. Реакции, протекающие при получении НЧ Al_2O_3 , протекали по следующими стадиям:

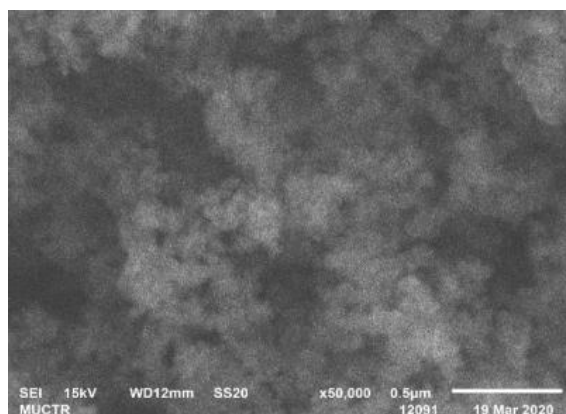


3.2.1. Влияние концентрации карбоната натрия на морфологию и размеры наночастиц оксида алюминия

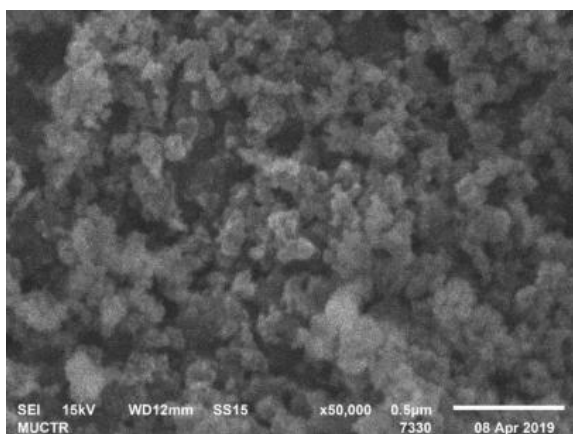
В работе исследовали влияние концентрации Na_2CO_3 на размер и морфологию НЧ Al_2O_3 .



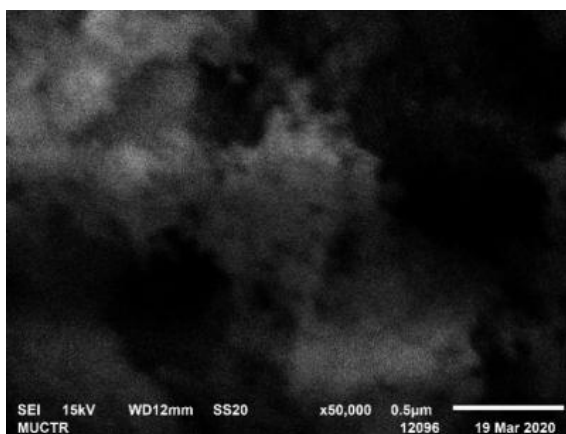
а



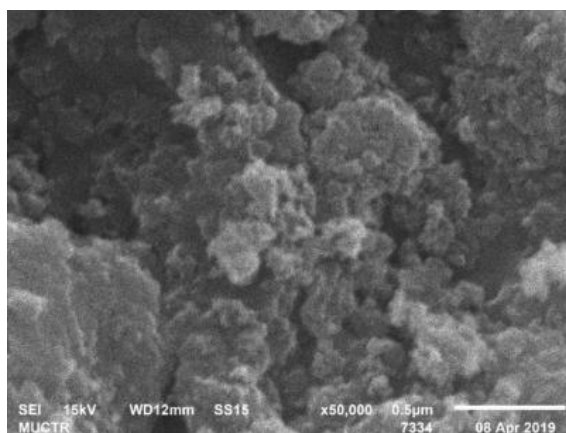
б



в



г



д

Рисунок 3.13 – СЭМ-изображения НЧ Al_2O_3 , полученных при концентрации Na_2CO_3 0,05 (а), 0,07 (б), 0,10 (в), 0,12 (г) и 0,15 (д) М.

Были синтезированы образцы НЧ Al_2O_3 в соответствии с концентрациями, приведенными в таблице 3.6. Время синтеза составляло 12 ч. Размеры и морфологию НЧ оксида алюминия определяли с помощью СЭМ. Микрофотографии частиц и распределения НЧ Al_2O_3 по размерам приведены на рисунках 3.13 и 3.14.

При концентрации Na_2CO_3 менее 0,05 М размер НЧ Al_2O_3 превышал 100 нм, а с увеличением концентрации Na_2CO_3 наблюдалось уменьшение размера НЧ.

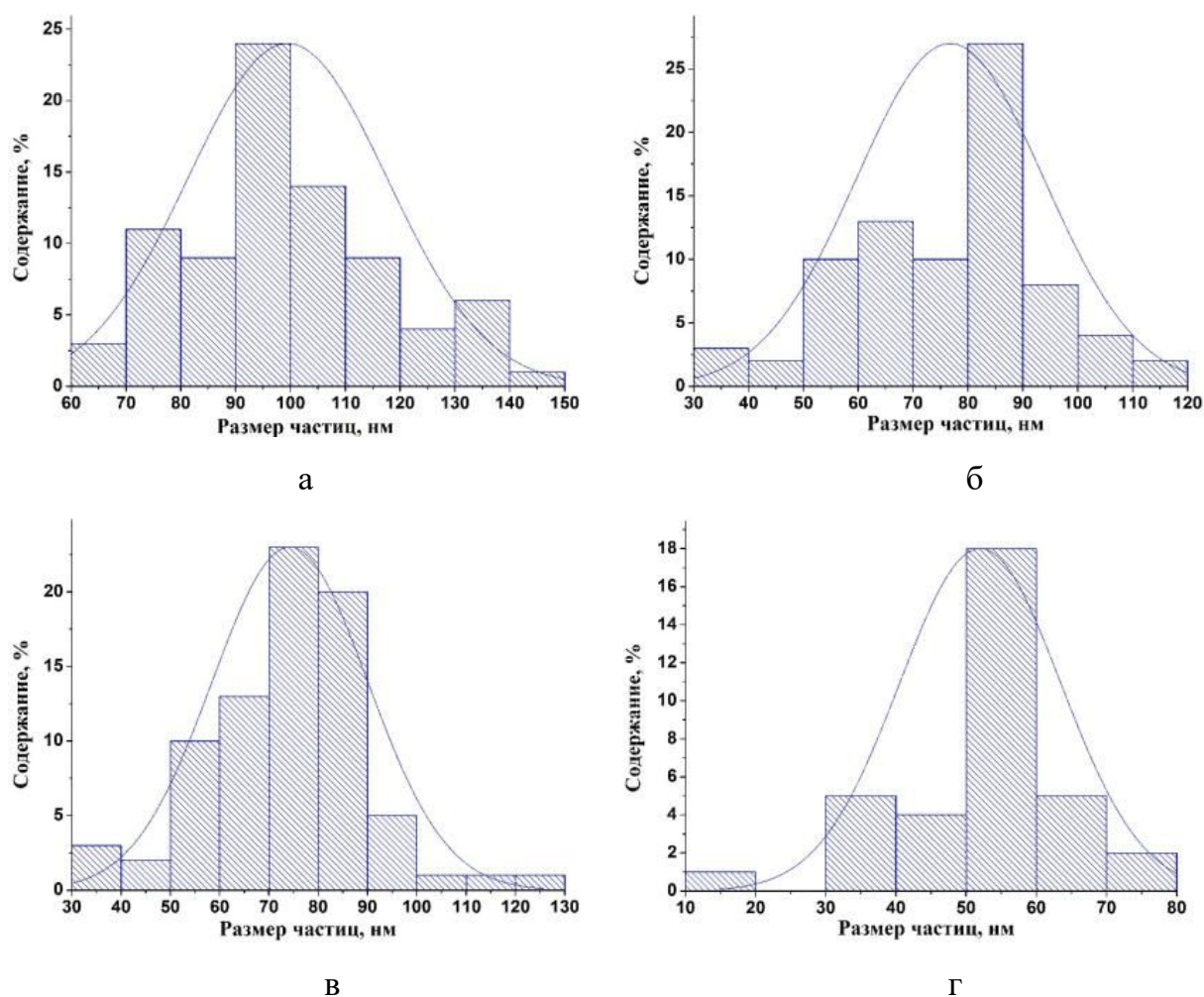


Рисунок 3.14 – Распределения по размерам НЧ Al_2O_3 , полученных при концентрации Na_2CO_3 0,05 (а), 0,07 (б), 0,10 (в) и 0,12 (г).

Средние размеры НЧ Al_2O_3 , полученных при различных концентрациях Na_2CO_3 , приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6. Влияние концентрации Na_2CO_3 на средний размер НЧ Al_2O_3

Концентрация Na_2CO_3 , М	pH	Средний размер частиц, нм
0,05	3,5	97±10
0,07	5,0	81±10
0,10	7,0	74±10
0,12	8,0	52±10
0,15	8,5	Сросшиеся агрегаты НЧ

При увеличении концентрации осадителя Na_2CO_3 от 0,05 до 0,12 М размер НЧ Al_2O_3 уменьшался от 97±10 до 52±10 нм. Однако при концентрации Na_2CO_3 0,15 М происходило образование большого количества сросшихся агрегатов НЧ Al_2O_3 , поэтому размер и форму частиц было сложно установить с помощью СЭМ-микрофотографий. С увеличением концентрации Na_2CO_3 pH реакционной смеси возрастал (таблица 3.6). Уменьшение размера НЧ Al_2O_3 при увеличении pH до значения 8, вероятно, обосновано тем, что при увеличении концентрации гидроксид-ионов возникал эффект стабилизации НЧ за счет формирования вокруг них сольватной оболочки. Гидроксид-ионы окружали НЧ, образуя таким образом барьер, затрудняющий слипание НЧ. Из этого следует, что чем выше была концентрация осадителя, тем больше была концентрация гидроксид-ионов в растворе, и соответственно, синтезируемые НЧ оксида алюминия были более стабильны к агрегации.

3.2.2. Влияние поверхностно-активного вещества - олеата натрия на морфологию и размеры наночастиц оксида алюминия

Известно, что добавление ПАВ приводит к затруднению роста НЧ гидроксида алюминия в растворе, из которых потом получались НЧ оксида

алюминия. Для исследования влияния концентрации ПАВ - олеата натрия на размеры и структуру НЧ Al_2O_3 синтез проводили по методике, описанной в п. 2.2.3.

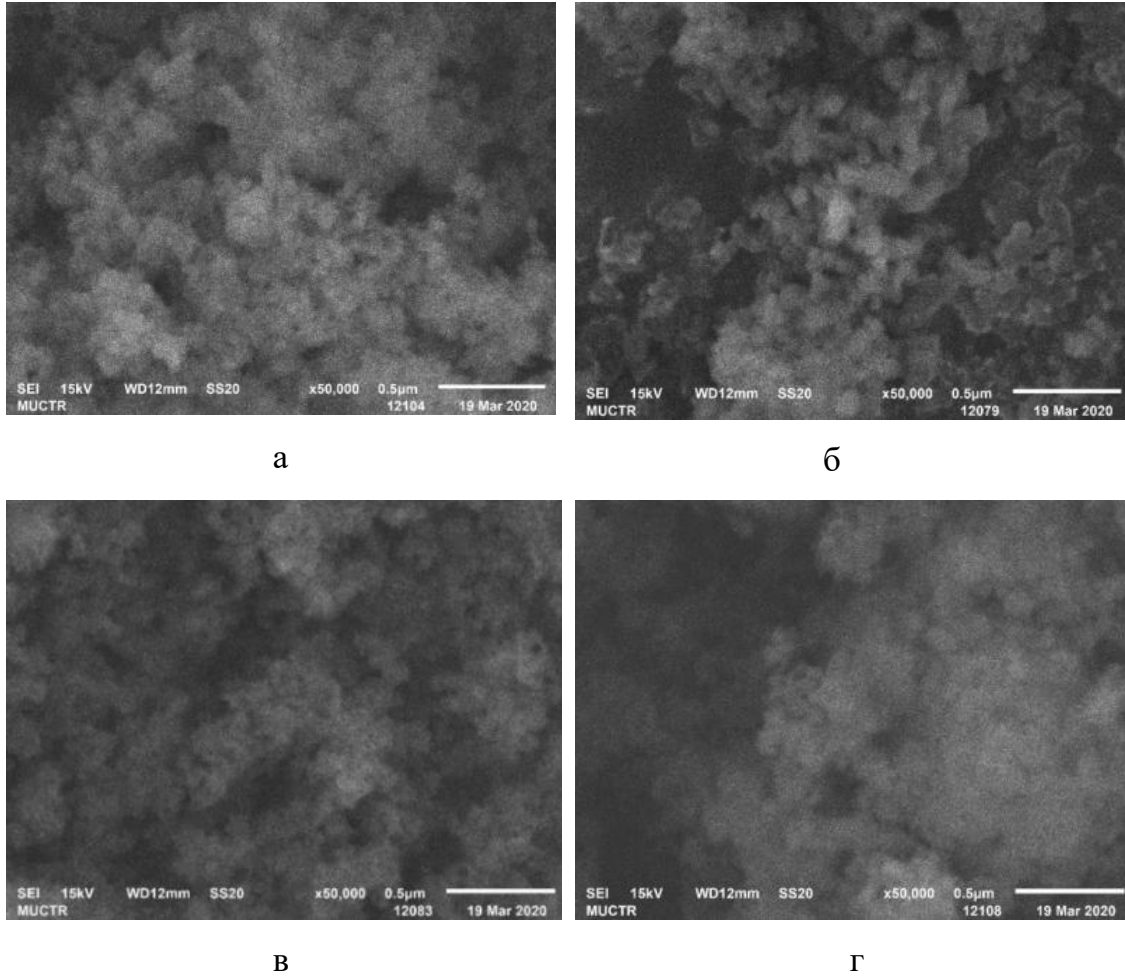


Рисунок 3.15 – СЭМ-изображение НЧ Al_2O_3 , полученных при концентрации олеата натрия 0,003(а), 0,005(б), 0,010(в), 0,015(г) М.

Для синтеза НЧ Al_2O_3 был использован 0,03 М водный раствор $Al_2(SO_4)_3$, в который добавляли водный раствор олеата натрия с концентрацией 0,003, 0,005, 0,010 или 0,015 М. Далее синтез проводили по указанной выше методике.

На рисунках 3.15 и 3.16 приведены СЭМ-изображения НЧ Al_2O_3 , полученных при концентрациях олеата натрия 0,003, 0,005, 0,010, 0,015 М и распределения частиц полученного оксида по размерам.

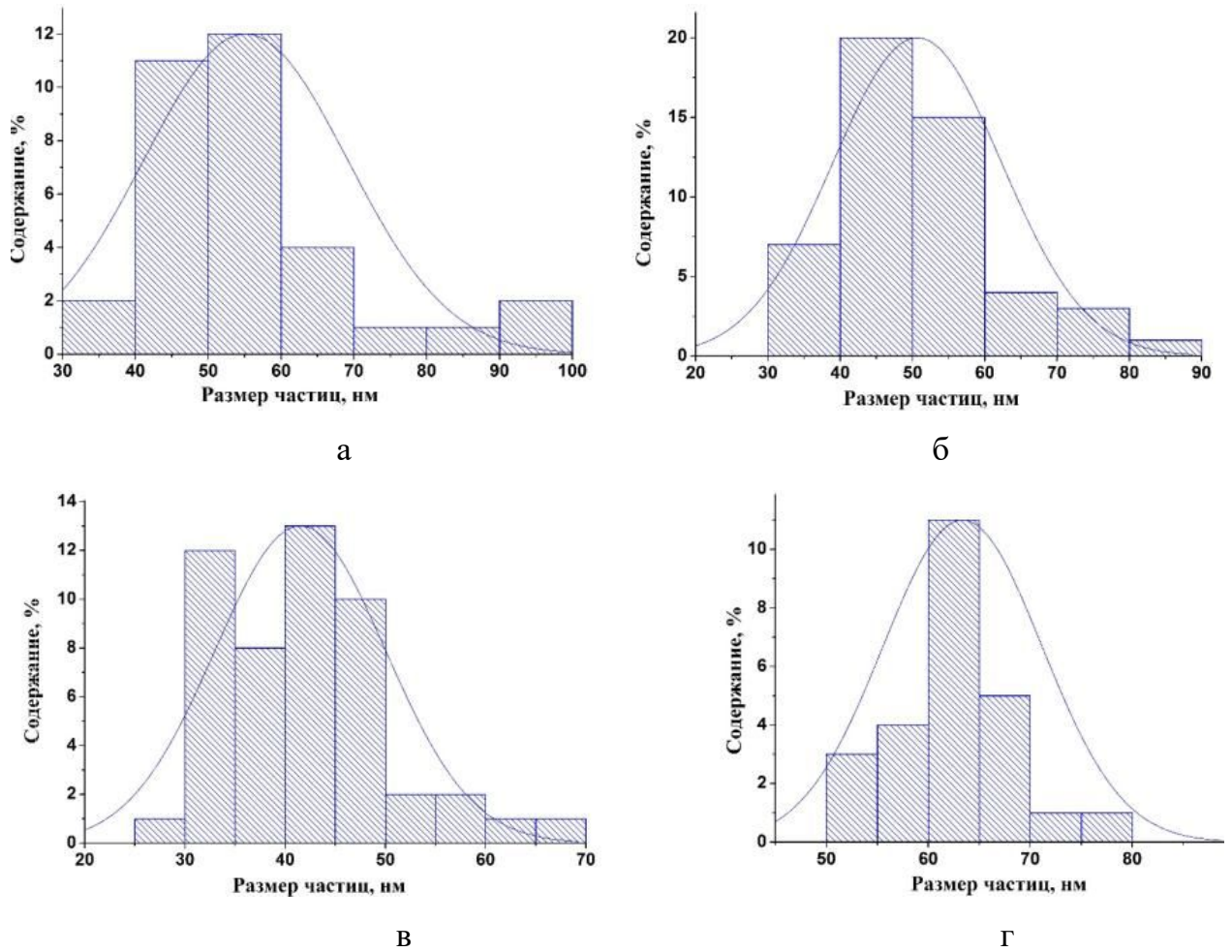


Рисунок 3.16– Распределения по размерам НЧ Al_2O_3 , полученных при концентрации олеата натрия 0,003(а), 0,005(б), 0,010(в), 0,015(г) М.

Средний размер частиц Al_2O_3 , полученных при различных концентрациях олеата натрия приведен в таблице 3.7. Частицы Al_2O_3 представляли собой сферические частицы. Было обнаружено, что при увеличении концентрации олеата натрия от 0,003 до 0,01 М происходило уменьшение среднего размера НЧ оксида алюминия. При концентрации олеата натрия 0,015 М наблюдалось увеличение среднего размера частиц. Тем не менее, отсутствие четких границ между отдельными частицами на СЭМ-изображениях НЧ Al_2O_3 , синтезированных при

концентрации олеата натрия 0,015 М говорит о формировании «слабой» кристаллической структуры.

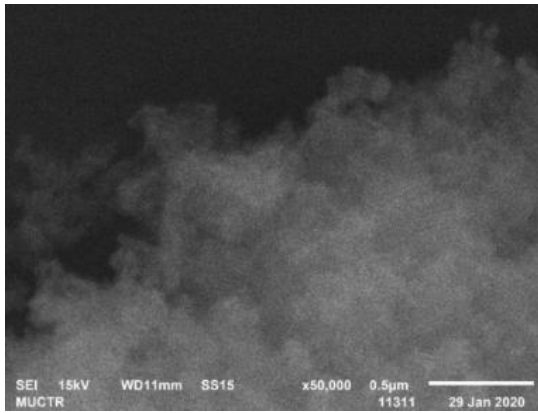
Таблица 3.7. Средний размер НЧ Al_2O_3 , синтезированных при разных концентрациях олеата натрия

Концентрация олеата натрия, М	Средний размер НЧ, нм
0,003	55±15
0,005	50±10
0,01	40±9
0,015	63±10

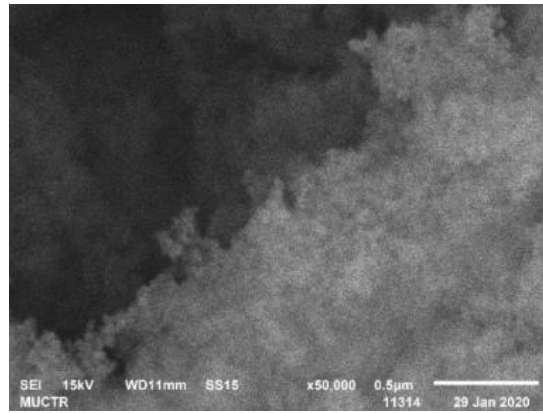
Полученные результаты показали, что при использовании данной методики получения НЧ Al_2O_3 с использованием олеата натрия происходит формирование НЧ с более узким распределением по размерам. Если проводить синтез при олеата натрия 0,005 и 0,01 М образуются НЧ оксида алюминия со средним размером 50 нм и менее.

3.2.3. Влияние глицерина на морфологию и размеры наночастиц оксида алюминия

Было проведено исследование влияния глицерина, присутствующего в дисперсионной среде, на синтез НЧ оксида алюминия. На рисунке 3.17 представлены СЭМ-изображения образцов частиц Al_2O_3 . Однако по полученным микрофотографиям размер частиц не может быть определен.

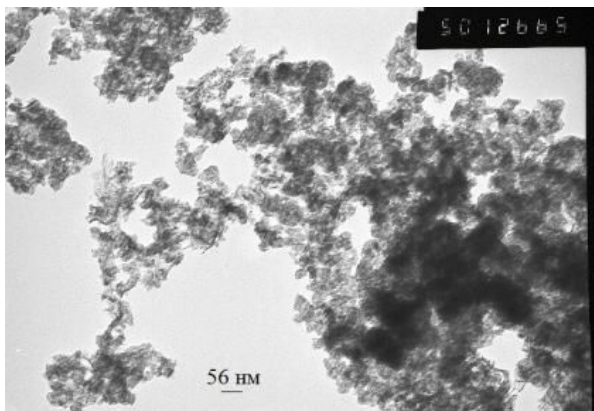


а

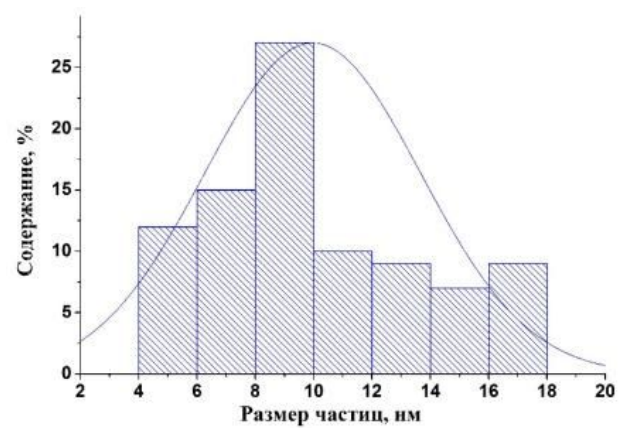


б

Рисунок 3.17 – СЭМ-изображения НЧ Al_2O_3 , полученных при концентрации глицерина 0,03 (а) и 0,05 (б) М.



а



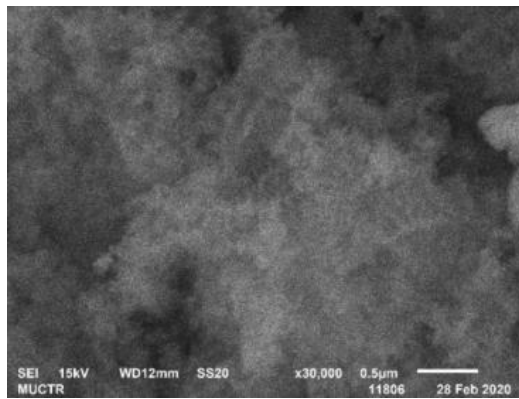
б

Рисунок 3.18 – ПЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) НЧ Al_2O_3 , полученных при концентрации глицерина 0,05 М.

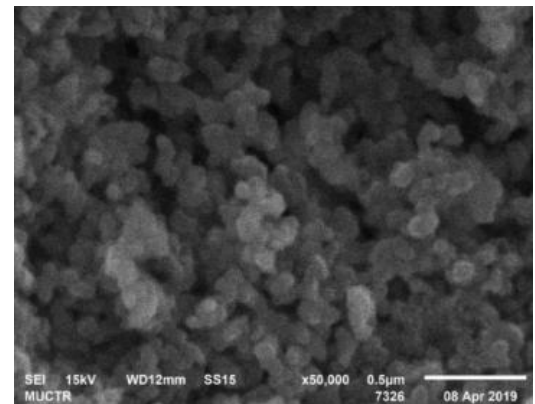
Для определения размеров НЧ Al_2O_3 был использован ПЭМ. На рисунке 3.18 показана микрофотография образца, синтезированного при концентрации глицерина 0,05 М, и распределение НЧ по размерам. Средний размер НЧ Al_2O_3 был равен $9,5 \pm 3,0$ нм.

3.2.4. Влияние продолжительности синтеза на размеры наночастиц оксида алюминия

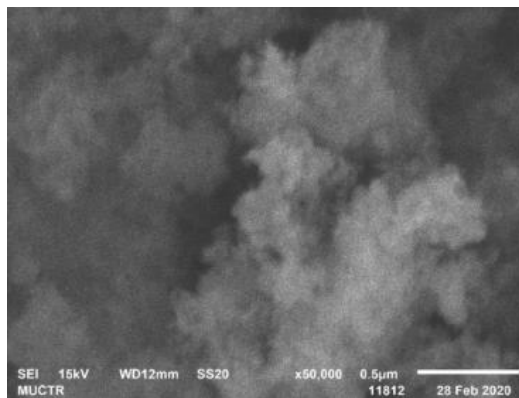
Для того чтобы определить влияние времени протекания синтеза на размер и морфологию НЧ Al_2O_3 , была проведена серия экспериментов по методике, описанной в разделе 2.2.3.



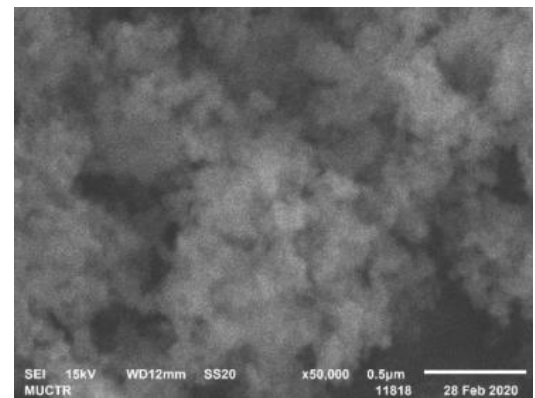
а



б



в



г

Рисунок 3.19 – СЭМ-изображения НЧ Al_2O_3 , полученных в процессе синтеза длительностью 6 (а), 12 (б), 18 (в), 24 (г) ч.

Размеры и форму частиц определяли с помощью СЭМ. На рисунках 3.19 и 3.20 приведены СЭМ-изображения НЧ Al_2O_3 , полученных в процессе синтеза длительностью 6, 12, 18 и 24 ч и распределения частиц полученного оксида по размерам.

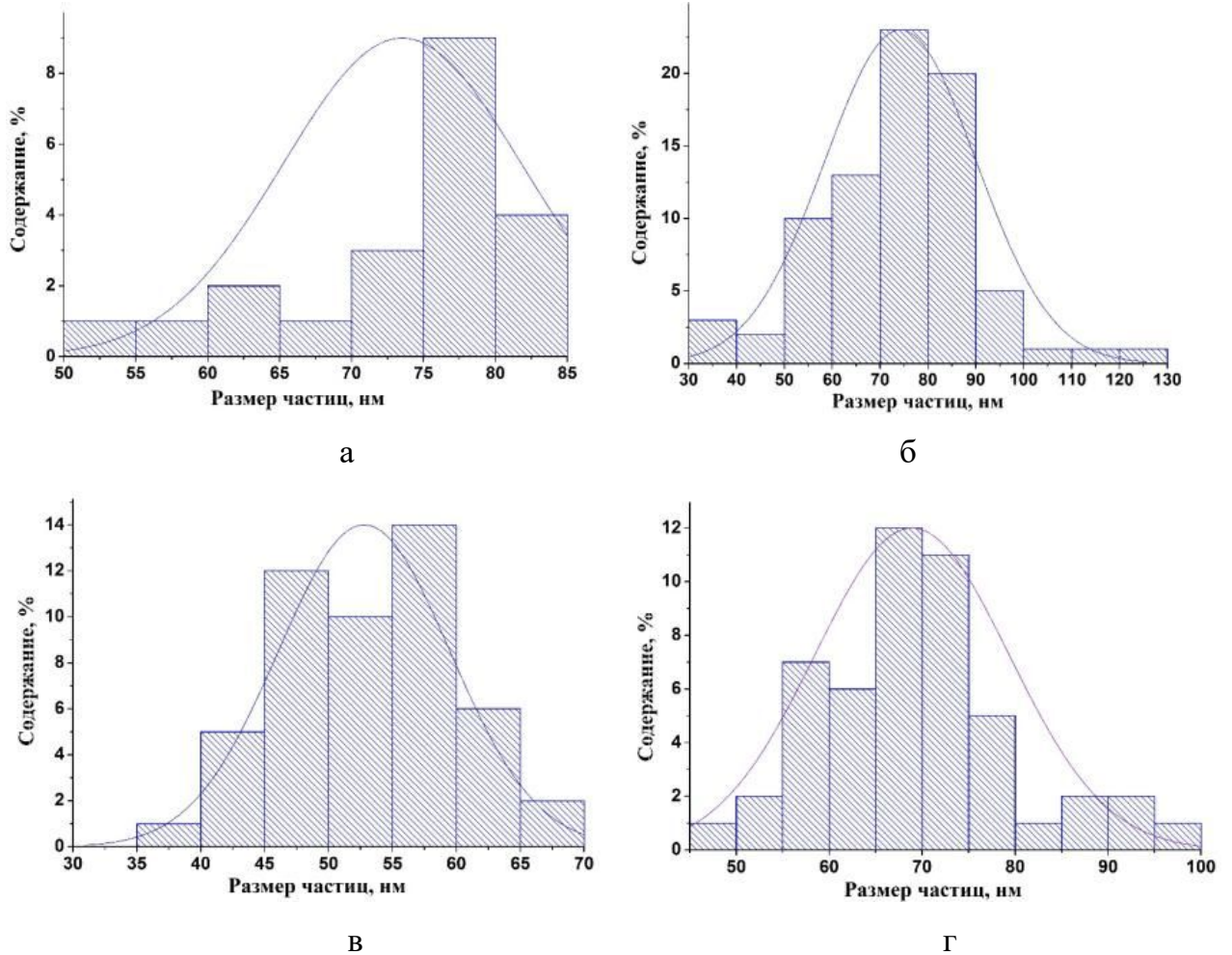


Рисунок 3.20 – Распределения по размерам НЧ Al_2O_3 , полученных в процессе синтеза длительностью 6 (а), 12 (б), 18 (в), 24 (г) ч.

Средние размеры НЧ Al_2O_3 , полученных при различной длительности процесса синтеза частиц, приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. Влияние длительности синтеза на средний размер НЧ Al_2O_3

Длительность синтеза, ч	Средний размер НЧ, нм
6	68 ± 12
12	74 ± 10
18	55 ± 15
24	70 ± 15

Обнаружено, что изменение времени синтеза НЧ оксида алюминия незначительно влияет на их форму и размер, не выявлено корреляции между временем синтеза и размером частиц. Из результатов анализа СЭМ-изображений следует, что предпочтительно проводить синтез НЧ оксида алюминия длительностью 12 ч, так как на микрофотографии рисунка 3.19 (б) наблюдаются наиболее четкие границы между частицами по сравнению с СЭМ-изображениями частиц, полученных при 6, 18 и 24-часовом синтезе. Данные свидетельствуют о более высокой степени кристалличности частиц после 12-часового синтеза.

На рисунке 3.21 показан ИК-спектр НЧ Al_2O_3 . Полосы поглощения 617 и 817 см^{-1} соответствуют связи Al-O. К тому же на спектре присутствует широкий пик валентных колебаний O-H (3504 см^{-1}), который объясняется адсорбированной на поверхности образца водой. Пик в области поглощения при 1153 см^{-1} принадлежит колебаниям связей C-O. В таблице 3.9 представлены значения характеристических пиков.

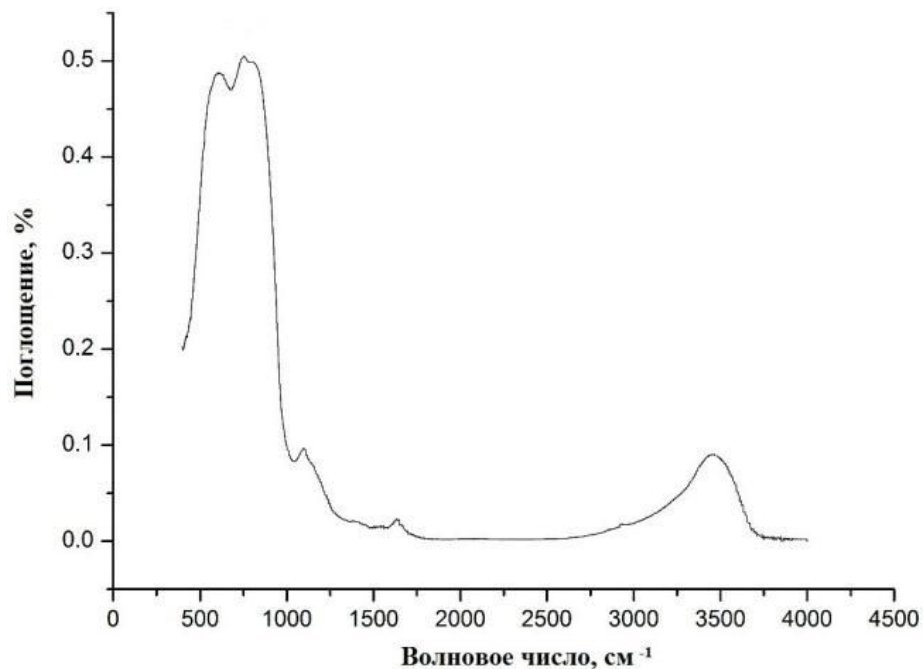


Рисунок 3.21 – ИК-спектр образца НЧ Al_2O_3 .

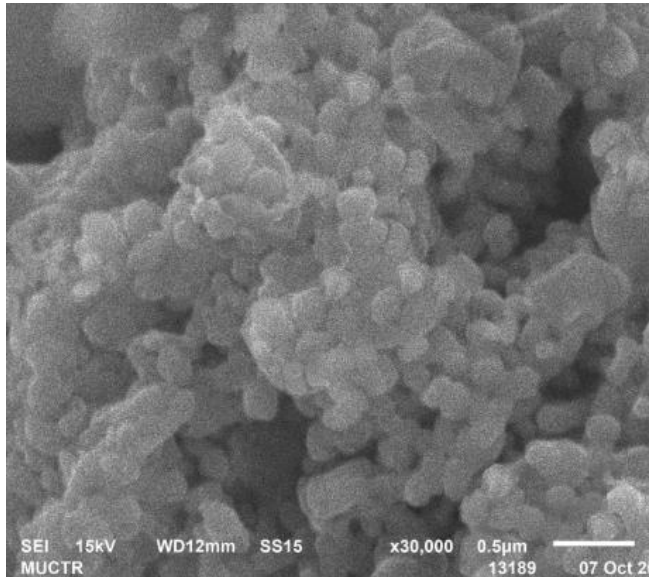
Таблица 3.9. Таблица характеристических пиков для образца НЧ Al_2O_3

Волновое число, cm^{-1} (пики)	Фрагмент молекулы
617	Al-O (Al_2O_3)
817	
1153	C-O (Na_2CO_3)
3504	O-H (растворитель - вода)

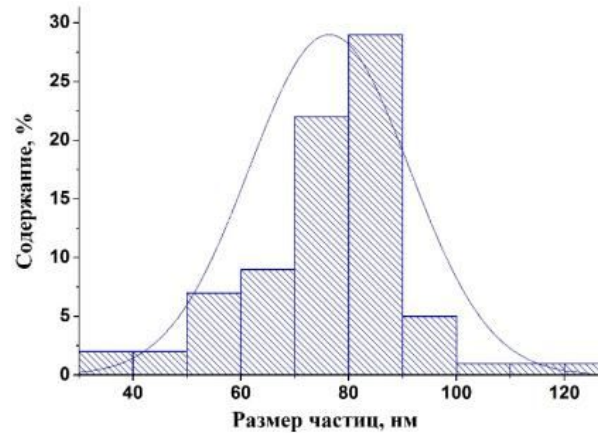
НЧ Al_2O_3 со средним размером частиц 74 ± 10 нм использовались в дальнейшем в качестве замедлителей горения в композиционных наноматериалах на основе НПЭС.

3.3. Синтез и исследование свойств наночастиц Cu_2O

В работе исследовали формирование НЧ Cu_2O по методике, представленной в разделе (2.2.5). На рисунке 3.22 приведены СЭМ-изображения частиц Cu_2O . Средний размер НЧ Cu_2O был равен 80 ± 10 нм.



а



б

Рисунок 3.22 – СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) НЧ Cu_2O .

На ИК-спектре НЧ Cu_2O , представленном на рисунке 3.23, имеются полосы при 624 и 879 cm^{-1} , относящиеся к Cu_2O . Пик в области поглощения при 1778 cm^{-1} принадлежит колебаниям связей С-О. Пик в области поглощения при 3361 cm^{-1} , который соответствует валентному колебанию О-Н. Области поглощения при 1436 , 1133 , 701 cm^{-1} относятся к валентным связям С = Н. Данные принадлежащие колебаниям связи С-О и С-Н, проявляется из-за специфики получения НЧ Cu_2O (раздел 2.2.5). Это указывает на то что на поверхности НЧ остаются следы ПЭГ.

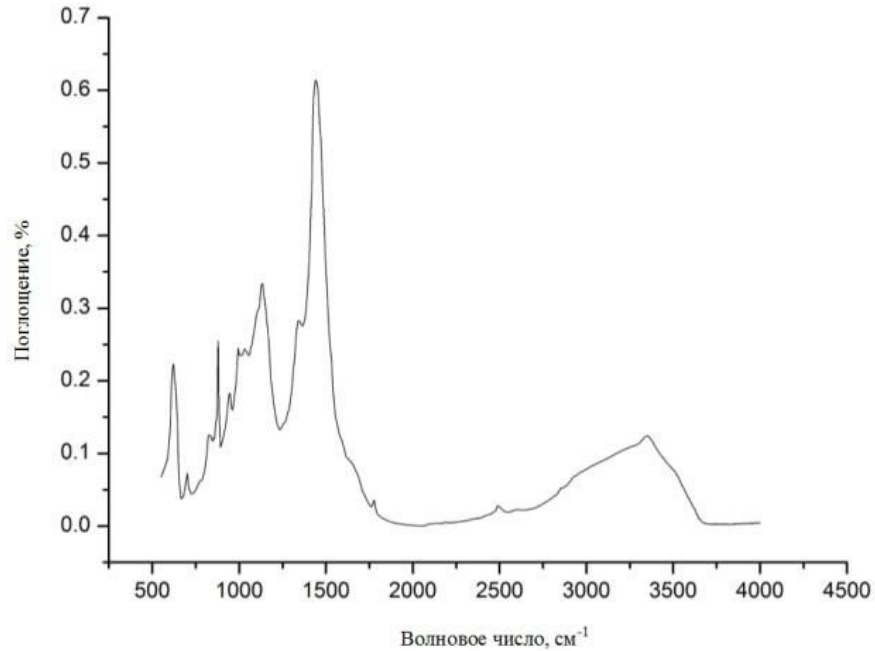


Рисунок 3.23 – ИК-спектр образца нанопорошка Cu_2O .

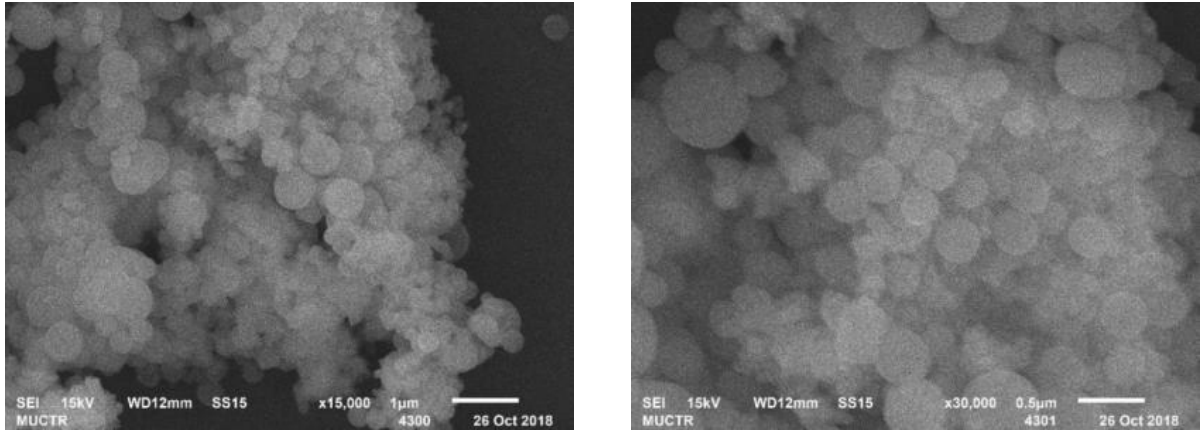
В работе применение Cu_2O обосновывается тем, что добавление данных частиц в небольших концентраций от 0,1 до 0,5 мас.% наряду с НЧ других оксидов металлов в композитный материал на основе НПЭС, во-первых, приводит к уменьшению выделения монооксида углерода при горении, во-вторых, увеличивает образование кокс-катализатора за счет синергетического эффекта при создании термо- и огнестойкого барьера.

3.4. Получение наночастиц оксидов металлов с оболочкой из оксида кремния

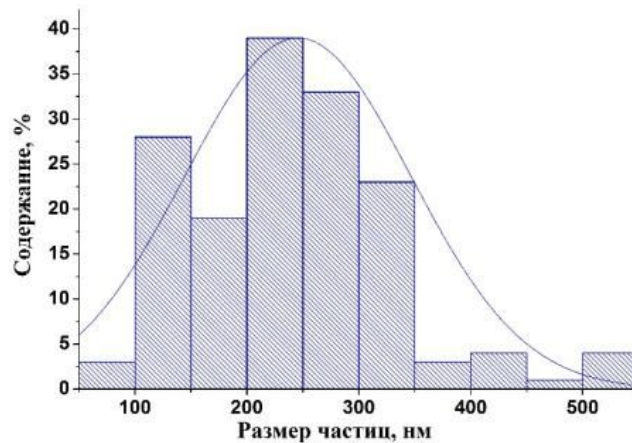
3.4.1. Наночастицы оксида цинка с оболочкой из оксида кремния

В работе исследовали формирование оболочки на НЧ ZnO . Исходные НЧ ZnO синтезировали по методике, представленной в разделе 2.2.1. Размер исходных НЧ оксида цинка без оболочки составлял 44 ± 8 нм. Оболочку из оксида кремния наносили по методике, описанной в разделе 2.2.4. На рисунке 3.24 (а, б)

представлены СЭМ-изображения частиц со структурой ядро-оболочка ZnO@SiO₂. Полученные частицы имели сферическую форму. Средний размер частиц ZnO@SiO₂ составил 245±49 нм.



а



б

Рисунок 3.24–СЭМ-изображения (а) и распределение по размерам частиц ZnO@SiO₂ (б).

Для определения состава нанопорошков был проведен рентгенофлуоресцентного анализ (РФЛА). Полученные результаты представлены на рисунке 3.25, состав порошка ZnO@SiO₂ в весовых и атомных процентах также представлен на рисунке 3.25. Показаны пять основных пиков для Zn, O и Si. Результаты РФЛА показали, что образцы содержали цинк (26,42%), кислород (62,66%) и кремний (10,91%) в атомных процентах. Результаты показали отсутствие примесей, что свидетельствует о чистоте полученного материала.

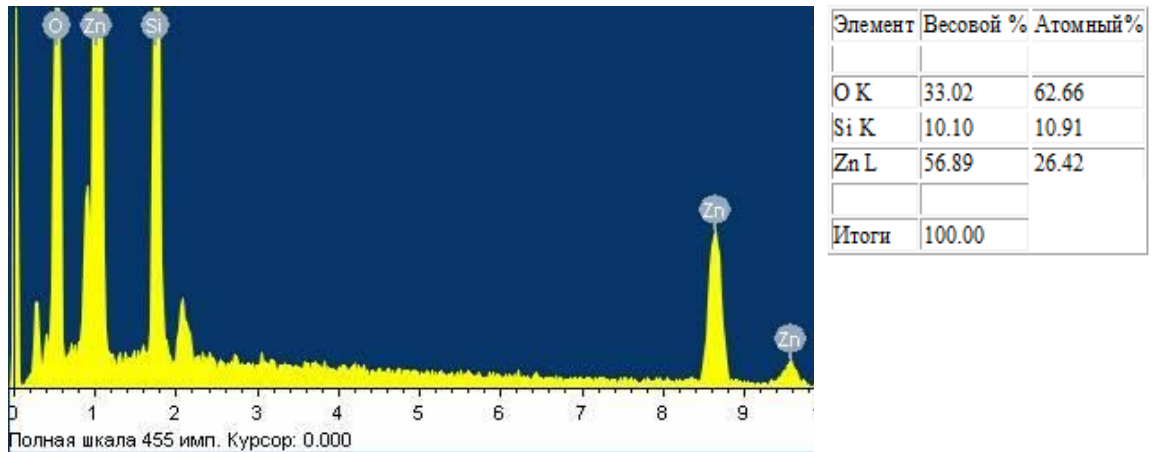


Рисунок 3.25 – Результаты РФЛА частиц ZnO@SiO₂.

Рисунок 3.26 демонстрирует ИК-спектры, полученные при исследовании образцов частиц ZnO и ZnO@SiO₂. На ИК спектрах образцов зарегистрированы полосы поглощения, характерные для связей Si-O-Si (1087 см⁻¹) и Zn-O (466,76 см⁻¹).

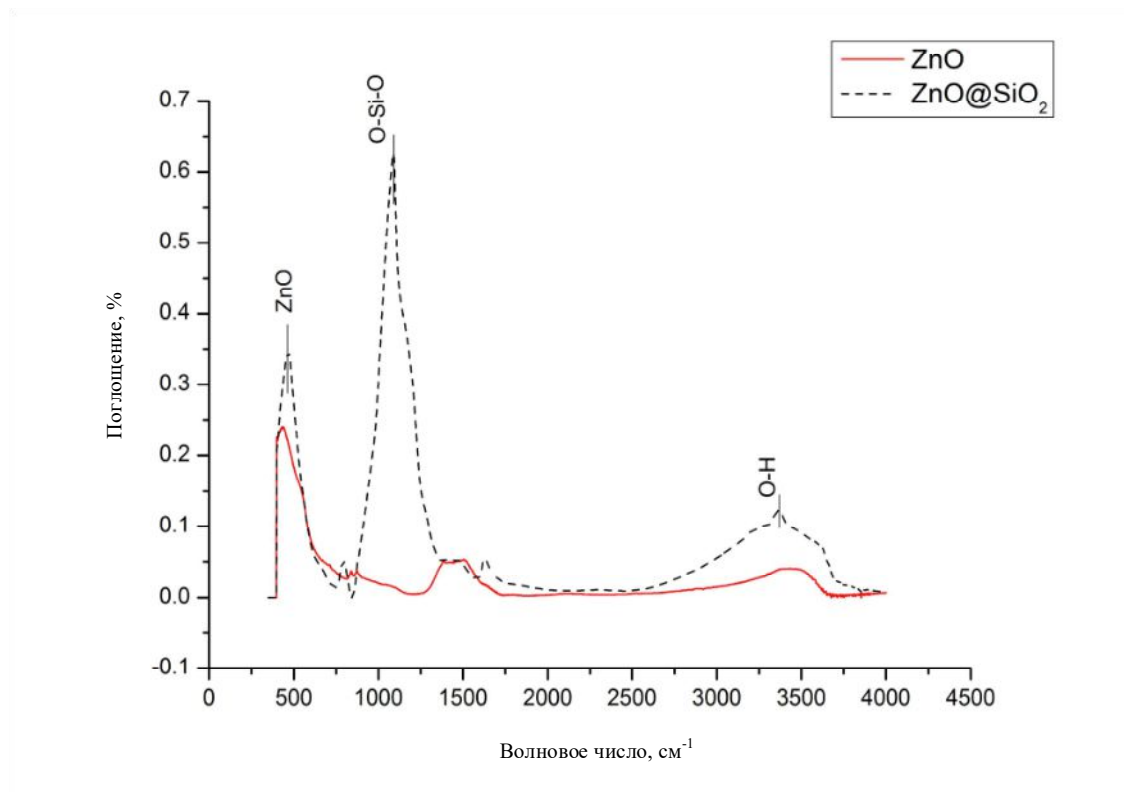


Рисунок 3.26 – ИК-спектр образцов нанопорошка ZnO и ZnO@SiO₂.

Таблица 3.10. Таблица характеристических пиков для образца частиц ZnO@SiO₂

Волновое число, см ⁻¹ (пики)	Фрагмент молекулы
466,76	Zn-O
1087	O-Si-O
1631	C=O
3367	Валентные колебания O-H

В таблице 3.10 указан пик поглощения, при 3367 см⁻¹, который соответствует валентному колебанию неполной конденсации силанольных групп (Si-OH), а также оставшейся поглощенной влаги. Пик в области поглощения при 1631 см⁻¹ принадлежит симметричным и асимметричным колебаниям связей C-O, который было объяснено в разделе 3.1.1.1. Пик колебаний, принадлежащий группам Si-O-Si, отнесен к асимметричным и симметричным колебаниям связей, наблюдаемым при 1087 см⁻¹, принадлежит колебанию связи Si-O-Si. Пик поглощения в области частот при 465 см⁻¹ принадлежит Zn-O. Все эти данные указывают на то, что на поверхности НЧ ZnO существует покрытие из SiO₂.

3.4.2. Наночастицы оксида алюминия с оболочкой из оксида кремния

В работе исследовали формирование оболочки на НЧ Al₂O₃. Исходные НЧ Al₂O₃ синтезировали по методике, представленной в разделе 2.2.4. Размер исходных НЧ оксида алюминия без оболочки составлял 74±10 нм. Оболочку из оксида кремния наносили по методике, описанной в разделе 2.2.3.

Было проведено исследование влияния времени на образование оболочки SiO₂ на поверхности НЧ Al₂O₃. На рисунке 3.27 показаны СЭМ-изображения частиц Al₂O₃@SiO₂, полученных при разной продолжительности нанесения оболочки.

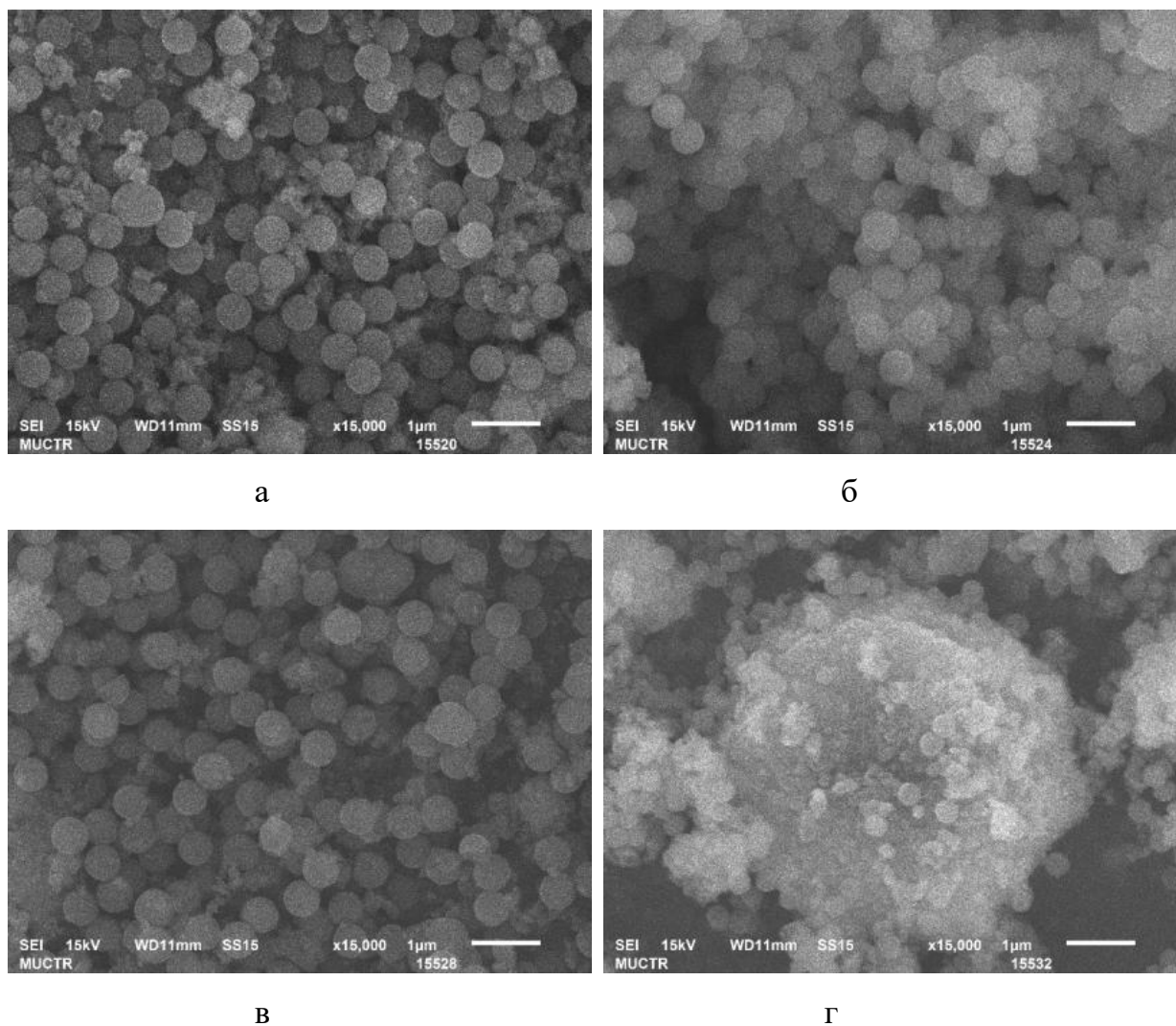
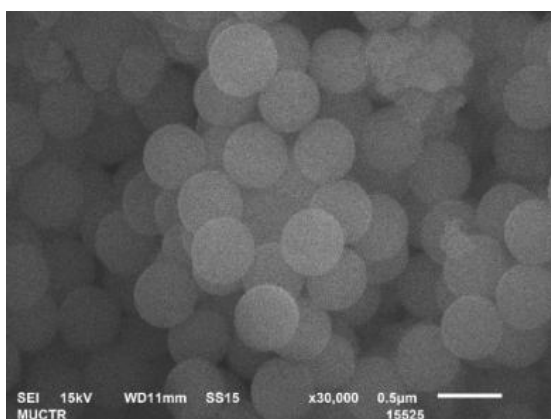


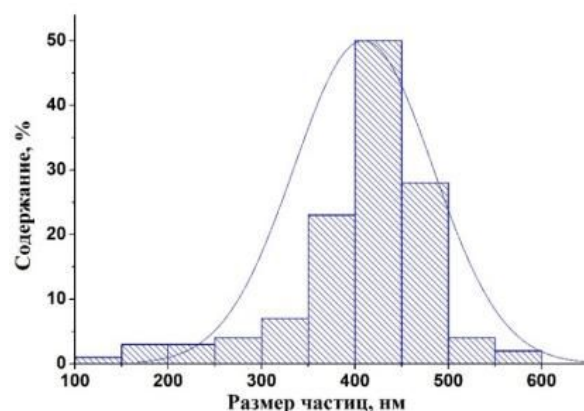
Рисунок 3.27 – СЭМ-изображения частиц $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, полученных при разном времени нанесения оболочки: 3 (а), 6 (б), 18 (в) и 24 ч (г).

Как видно на изображениях СЭМ, при нанесении оболочки в течение 3 ч, произошло образование частиц Al_2O_3 с оболочкой, а также появилось небольшое количество агрегатов, которые образовались между НЧ Al_2O_3 без оболочки. При нанесении оболочки в течение 6 ч произошло формирование частиц со структурой ядро-оболочка $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, агрегатов исходных НЧ Al_2O_3 не было видно на микрофотографиях. При синтезе в течение 18 ч на поверхности некоторых частиц $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ наблюдалось осаждение частиц SiO_2 . Синтез в течение 24 ч приводил

к агрегации частиц с образованием большого количества кластеров. На рисунке 3.28 (а, б) показаны СЭМ-изображения частиц, полученных при нанесении оболочки в течение 6 ч, а также распределение частиц по размерам. Можно увидеть, что композитные частицы имеют сферическую форму со средним размером около 400 нм, как показано на рисунке 3.28 (б). Поэтому оптимальным временем нанесения оболочки является 6 ч.



а



б

Рисунок 3.28–СЭМ-изображения (а) и распределение по размерам (б) частиц $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, полученных при нанесении оболочки в течение 6 ч.

Состав нанопорошков был изучен с помощью РФЛА. Полученные результаты показаны на рисунке 3.29. Состав порошка $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ в весовых и атомных процентах также представлен на рисунке 3.29, результаты показали три основных пика для Al, O и Si. Результаты РФЛА показали, что образцы содержали алюминий (19,45%), кислород (66,78%) и кремний (14,08%) в атомных процентах. Результаты показали отсутствие примесей, что свидетельствует о чистоте полученного материала.

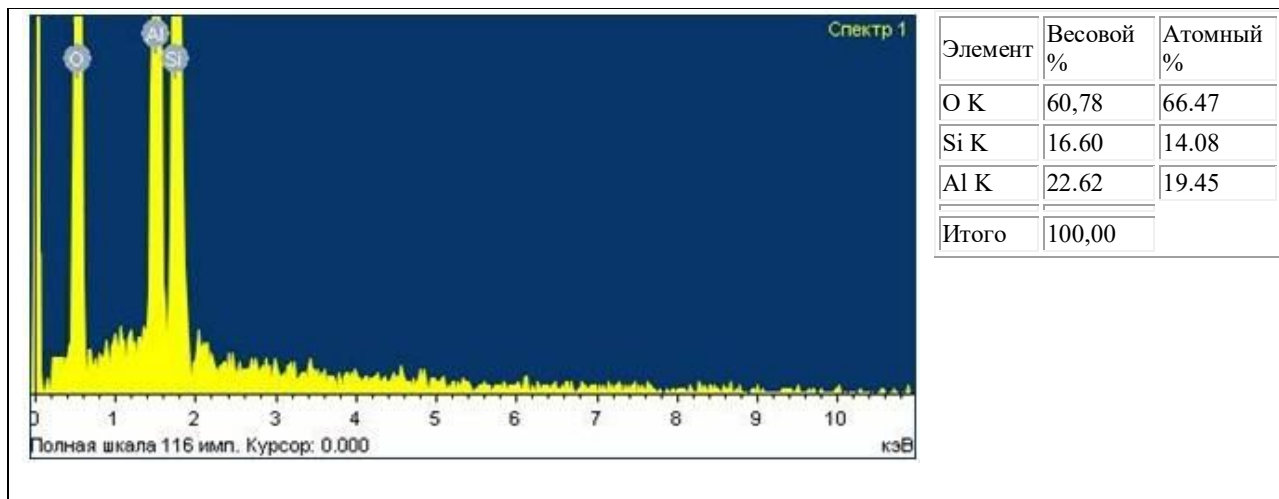


Рисунок 3.29 – Результаты РФЛА частиц $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.

На рисунке 3.30 представлен ИК-спектр НЧ Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. Полосы поглощения приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 Таблица характеристических пиков для образца частиц $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

Волновое число, см^{-1} (пики)	Фрагмент молекулы
801,32	Al_2O_3
936,54	
1087	O-Si-O
1631	H-O-H
3367	Валентные колебания O-H

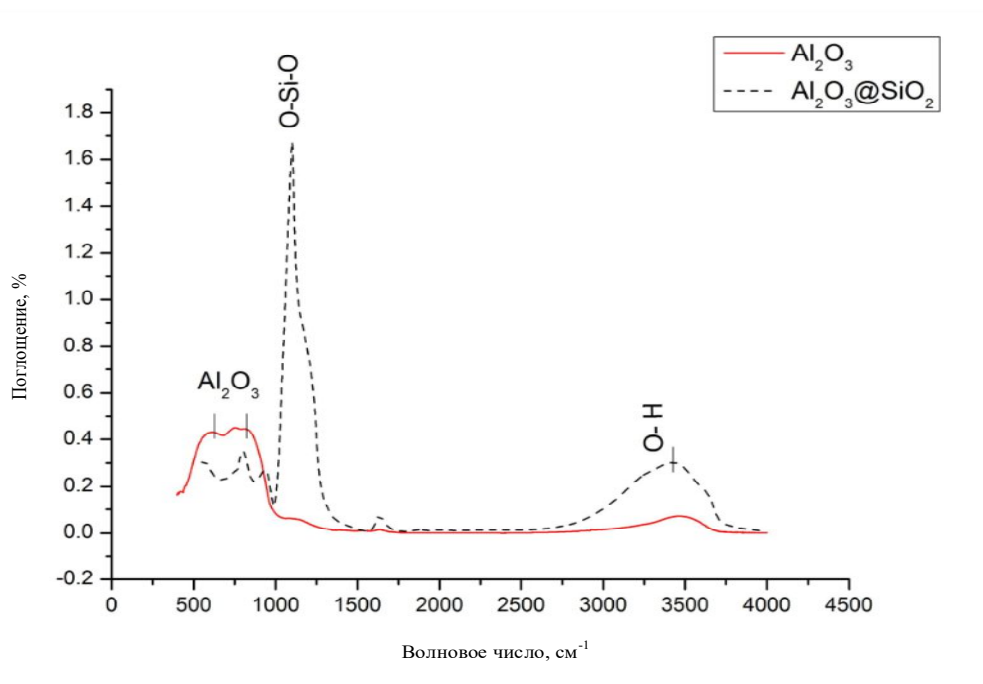


Рисунок 3.30 – ИК-спектр образцов нанопорошка Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.

На таблице 3.11 указан пик поглощения, при 3367 см^{-1} , который соответствует валентному колебанию неполной конденсации силанольных групп (Si-OH), а также оставшейся поглощенной влаги. Пик 1631 см^{-1} соответствует колебаниям молекулы воды. Пик колебаний, принадлежащие группам Si-O-Si, отнесен к асимметричным и симметричным колебаниям связей, наблюдаемым при 1087 см^{-1} принадлежит колебанию связи Si-O-Si. Пик поглощения в области частот при $801,32$ и $936,54\text{ см}^{-1}$ принадлежит Al_2O_3 . Все эти данные указывают на то, что на поверхности НЧ Al_2O_3 существует покрытие из SiO_2 .

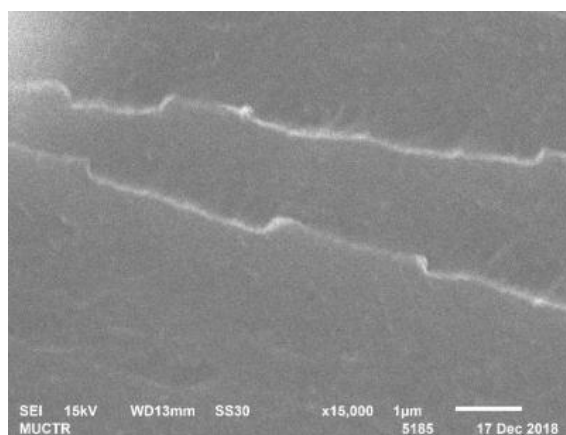
Таким образом, нанесение оболочки из оксида кремния на поверхности НЧ оксидов металлов ZnO и Al_2O_3 приводит к уменьшению агрегации НЧ, в том числе и в композиционной матрице на основе НПЭС. Как будет показано далее, при использовании таких частиц достигается синергетический эффект с другими антипиринами и НПЭС, что приводит к увеличению образования кокскализатора и созданию термо- и огнестойкого барьера.

3.5. Получение нанокомпозитов с частицами оксидов металлов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы

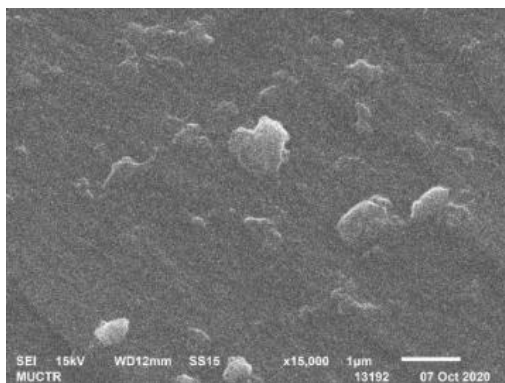
Равномерное распределение НЧ и других добавок в матрице считается важным параметром для создания огнестойких и термостойких полимерных композиционных материалов. Для изучения распределения частиц в матрице использовался СЭМ.

3.5.1. Нанокомпозиты с частицами оксидов металлов с оболочкой из оксида кремния

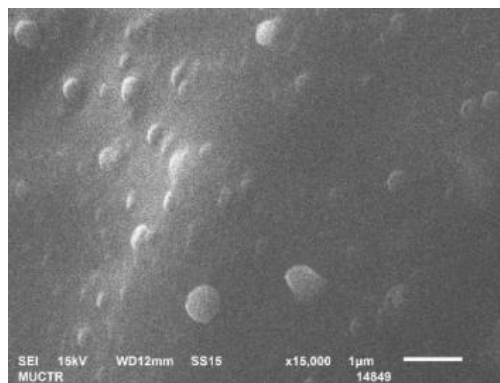
Было проведено изучение распределения НЧ и НЧ с оболочкой из оксида кремния в матрице НПЭС. СЭМ-изображения скола полученных нанокомпозитов представлены на рисунках 3.31 и 3.32. Из рисунка 3.31 (а) можно заметить, что поверхность образца, состоящего только из НПЭС, достаточно гладкая, без дополнительных включений. На рисунке 3.31(б, в) представлены СЭМ-изображения образцов композитов с НЧ ZnO размером 44 ± 8 нм и частицами ZnO@SiO₂ размером 245 ± 15 нм в матрице НПЭС. Из рисунка 3.31(б) можно заметить, что на поверхности имеются агрегаты НЧ ZnO размером 300-600 нм. На поверхности образца с частицами ZnO@SiO₂ также имеются включения, однако их размер приблизительно соответствует размеру данных частиц 200-400 нм (рисунок 3.37(в)). Это свидетельствует о достаточно равномерном распределении частиц ZnO@SiO₂ в полимерной матрице.



а



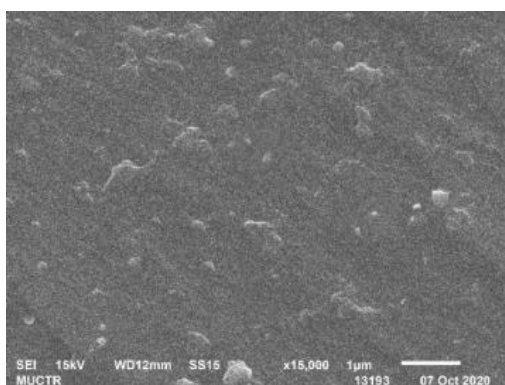
б



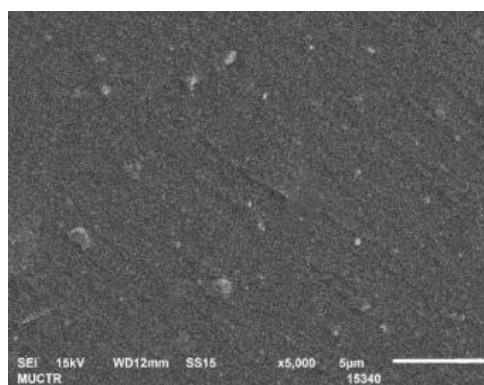
в

Рисунок 3.31 – СЭМ-изображения поверхности образца НПЭС (а) и композитов из НПЭС, содержащих 2 мас.% НЧ ZnO размером 44 ± 8 нм (б) и 2 мас.% НЧ ZnO@SiO₂ размером 245 ± 15 нм (в).

На рисунке 3.32 (а, б) показаны СЭМ-изображения образцов композитов с НЧ Al₂O₃ размером 74 ± 10 нм и частицами Al₂O₃@SiO₂ размером 400 ± 10 нм в матрице НПЭС. В образце, содержащем 2 мас.% НЧ Al₂O₃ в матрице НПЭС, также, скорее всего, присутствовали агрегаты нночастиц. Можно предположить, что при включении в состав полимерных композитов 2 мас.% частиц Al₂O₃@SiO₂ происходило относительно равномерное распределение частиц в полимерном материале (рисунок 3.32(б)).



а



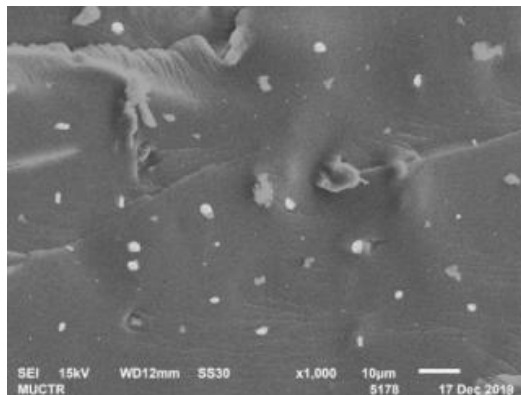
б

Рисунок 3.32 – СЭМ-изображения поверхности образцов композита из НПЭС, содержащих 2 мас.% НЧ Al₂O₃ размером 74 ± 10 нм (а) и 2 мас.% НЧ Al₂O₃@SiO₂ размером 400 ± 10 нм (б)

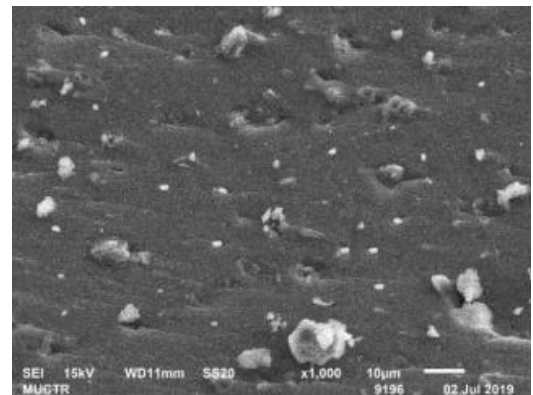
Таким образом, нанесение оболочки из оксида кремния на поверхность НЧ ZnO и Al₂O₃ приводит к более равномерному их распределению в объеме полимерной матрицы.

3.5.2. Наноккомпозиты с наночастицами оксидов металлов и полифосфатом меламина

В данной работе были получены полимерные композиты, содержащие в качестве огнезащитных добавок как НЧ, так и ПФМ для усиления термических свойств композиционного материала. СЭМ-изображения, представленные на рисунке 3.33, дают визуализацию поверхности скола полимерных наноккомпозитов на основе НПЭС, содержащих ПФМ и НЧ ZnO или Al₂O₃. Видно, что НЧ находятся в полимерной матрице в агрегированном состоянии, причем эти агрегаты распределены случайным образом. Следует отметить, что при добавлении в состав полимерной матрицы НЧ ZnO и ПФМ размер агрегатов был меньше, чем при добавлении НЧ Al₂O₃.



а



б

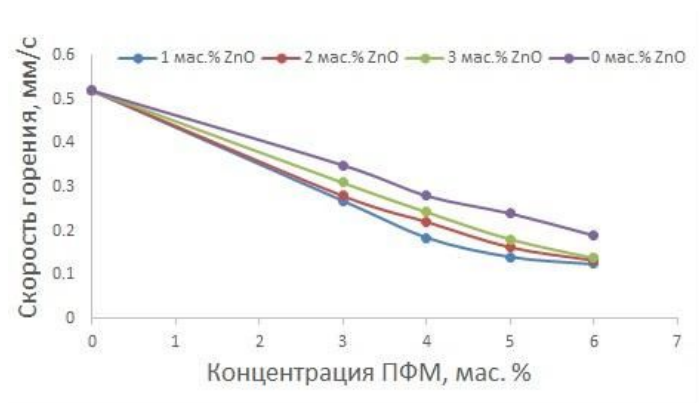
Рисунок 3.33 – СЭМ-изображения поверхности образцов композита из НПЭС, содержащих 6 мас.% ПФМ, 2 мас.% НЧ ZnO размером 44 ± 8 нм (а) или 2 мас.% НЧ Al₂O₃ размером 74 ± 10 нм (б)

3.6. Влияния добавок наночастиц и полифосфата меламина на огне- и термостойкость нанокомпозитов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы

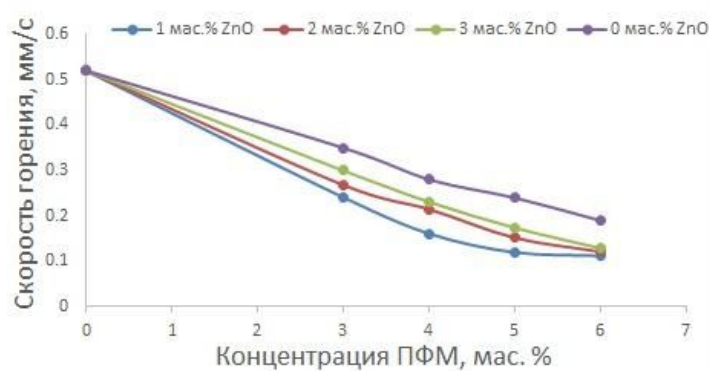
В обзоре литературы была описана проблема горения полимеров на основе НПЭС. В данной работе было проведено изучение влияния синтезированных НЧ и ПФМ, добавленных в качестве антипиренов, на огне- и термостойкость НПЭС.

3.6.1. Влияние композиций полифосфата меламина и наночастиц оксида цинка на скорость горения

Важным фактором для оценки огнестойкости полученных материалов является анализ скорости горения. В данной работе исследовались композиционные наноматериалы на основе НПЭС и их скорость горения. В качестве замедлителей горения выступали как НЧ оксидов металлов в виде отдельной добавки, так и комбинация наполнителей – НЧ и ПФМ. В работе было проведено исследование влияния концентрации НЧ оксида цинка сферической формы размером 44 ± 8 нм и стержнеобразной формы диаметром ~ 120 нм и длиной ~ 270 нм. Концентрация НЧ оксида цинка изменялась от 1 до 3 мас.%, и концентрация ПФМ от 3 до 6 мас.%. Результаты исследования скорости горения композиционных наноматериалов на основе НПЭС, содержащих различное количество НЧ ZnO и ПФМ, приведены на рисунке 3.34 (а, б). Из полученных результатов видно, что введение НЧ ZnO в состав композиционного материала приводило к снижению скорости горения в большей степени, чем в материалах без НЧ. Наибольшее снижение скорости горения наблюдалось в образце, содержащем 1 мас.% ZnO.



а



б

Рисунок 3.34–Зависимости скорости горения композиционных материалов на основе НПЭС, содержащих НЧ ZnO сферической (а) и стержнеобразной формы (б), от концентрации ПФМ.

Для сравнения на рисунке 3.35 показано влияние НЧ ZnO различной формы на скорость горения композитных материалов на основе НПЭС. Как видно из представленных зависимостей, при включении в состав полимерных композитов НЧ ZnO стержнеобразной формы скорость горения снижалась в большей степени, примерно на 11% по сравнению с композитом со сферическими НЧ ZnO.

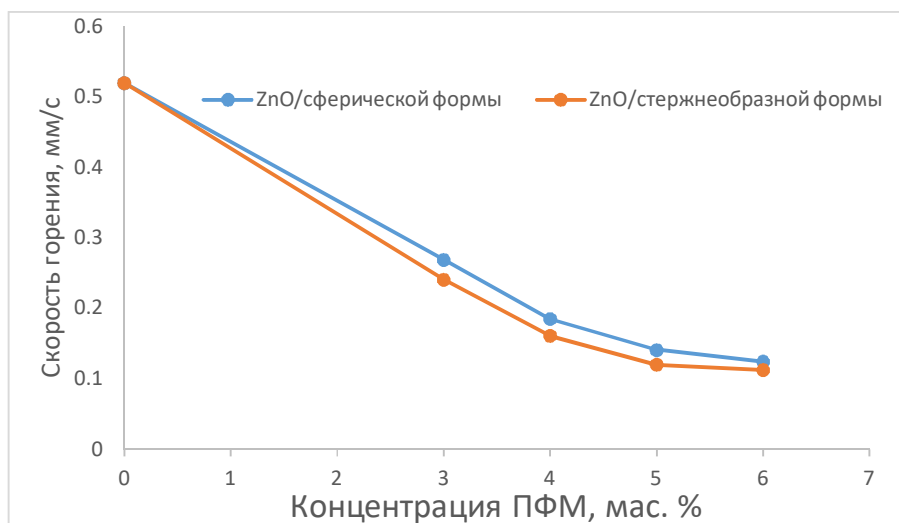


Рисунок 3.35– Зависимости скорости горения композиционных материалов на основе НПЭС, содержащих НЧ ZnO сферической и стержнеобразной формы, от концентрации ПФМ. Концентрация НЧ ZnO - 1 мас.%.

Таблица 3.12. Скорость горения НПЭС с ПФМ или с НЧ ZnO

Концентрация ПФМ, мас.%	Концентрация ZnO, мас.%	Скорость горения, мм/с
0	0	0,52±0,02
3	0	0,35±0,02
4	0	0,28±0,01
5	0	0,24±0,01
6	0	0,19±0,01
11	0	0
0	1	0,27±0,01
0	2	0,28±0,01
0	3	0,28±0,01

Таблица 3.13. Скорость горения нанокompозитов НПЭС с ПФМ и НЧ ZnO

Концентрация НЧ ZnO, мас.%	Концентрация ПФМ, мас.%	Скорость горения, мм/с	
		НЧ ZnO сферической формы	НЧ ZnO стержнеобразной формы
1	3	0,27±0,01	0,24±0,01
	4	0,18±0,01	0,16±0,01
	5	0,14±0,01	0,12±0,01
	6	0,12±0,01	0,11±0,01
	7	0	0
2	3	0,28±0,01	0,27±0,01
	4	0,22±0,01	0,21±0,01
	5	0,16±0,01	0,15±0,01
	6	0,13±0,01	0,12±0,01
	7	0	0
3	3	0,13±0,01	0,3±0,01
	4	0,24±0,01	0,23±0,01
	5	0,18±0,01	0,17±0,01
	6	0,14±0,01	0,13±0,01

В таблицах 3.12, 3.13 приведены сводные результаты по скорости горения исследованных композиционных материалов на основе НПЭС. Установлено что, при увеличении концентрации ПФМ происходило уменьшение скорости горения композитов. При увеличении концентрации НЧ ZnO в полимерной матрице с 1 до 2 мас. % не происходило уменьшение скорости горения композитов. Так же при концентрации НЧ ZnO более 2 мас. % скорость горения оставалась практически постоянной. Скорость горения снизилась до 0,12±0,01 мм/с образца НЧ ZnO со

сферической формой с ПФМ и $0,11 \pm 0,01$ мм/с образца НЧ ZnO со стержневой формой с ПФМ по сравнению с НПЭС без добавок.

Основная цель инкапсулирования НЧ оксида цинка в оболочку из оксида кремния - модификация их поверхности и стабильности, чтобы уменьшить агломерацию частиц и получить более равномерное их распределение в полимерной матрице, а лучшее распределение приводит к достижению большего синергетического эффекта при создании термобарьера, улучшающего термические свойства композитного материала на основе НПЭС. В работе было изучено влияние концентрации частиц ZnO и ZnO@SiO₂ на скорость горения НПЭС. На рисунке 3.36 представлены зависимости скорости горения образцов композиционного материала, содержащего частицы оксида цинка и оксида цинка с оболочкой из диоксида кремния. Можно заметить, что скорости горения образцов, содержащих частицы оксида цинка и оксида цинка с оболочкой в концентрации 1 мас. % были близки по величине. При увеличении концентрации частиц ZnO и ZnO@SiO₂ в композиционном материале более 1 мас.% скорость возрастала. Однако в композитах с частицами ZnO@SiO₂ скорость горения была ниже. Это могло происходить из-за агрегации НЧ ZnO в полимерной матрице.

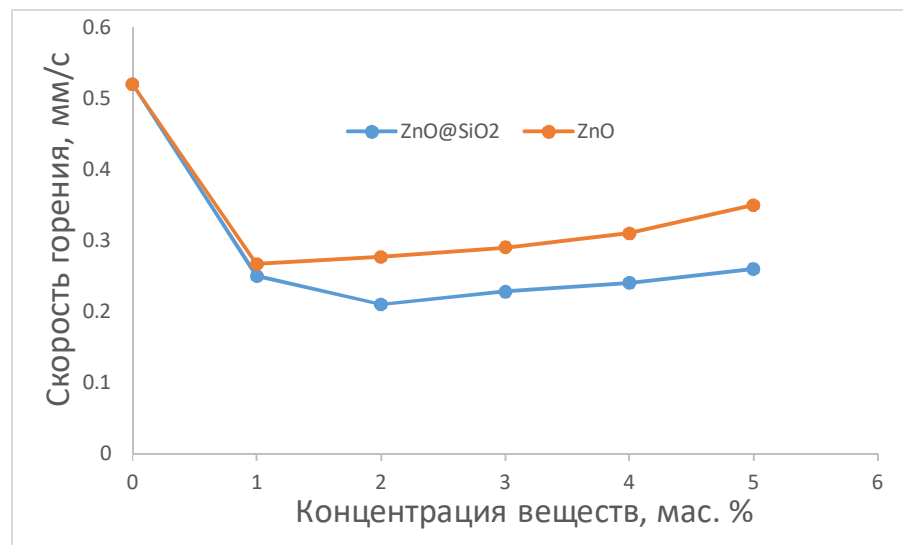


Рисунок 3.36 – Зависимости скорости горения композитов на основе НПЭС от концентрации частиц ZnO и ZnO@SiO₂.

Лучший результат был получен при испытаниях образца НПЭС, содержащего 2 мас.% частиц $ZnO@SiO_2$, скорость горения которого составляла $0,21 \pm 0,01$ мм/с.

3.6.2. Влияние композиций наночастиц оксида алюминия и оксида алюминия совместно с полифосфатом меламина на скорость горения

Влияние НЧ Al_2O_3 на огнестойкие свойства НПЭС в работе оценивали на основании их скорости горения. В работе было изучено влияние концентрации Al_2O_3 размером 74 ± 10 на скорость горения НПЭС. На рисунке 3.37 приведены зависимости скорости горения композитов на основе НПЭС с различным массовым содержанием НЧ Al_2O_3 . Скорость горения исходной НПЭС составляет 0,52 мм/с. Из полученных данных можно сделать вывод, что включение НЧ в полимерную матрицу способствует снижению скорости горения композитов на их основе и, следовательно, повышается огнестойкость материалов.

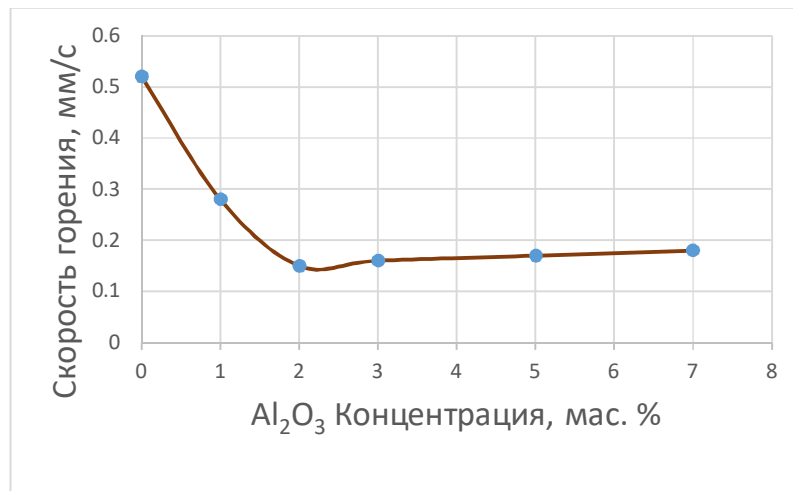


Рисунок 3.37 – Зависимость скорости горения композита на основе НПЭС от концентрации НЧ Al_2O_3 .

При увеличении концентрации НЧ оксида алюминия в полимерной матрице с 1 до 2 мас. % происходило уменьшение скорости горения композитов. При концентрации НЧ Al_2O_3 более 2 мас. % скорость горения оставалась практически постоянной. Таким образом, наибольшее влияние на скорость горения оказывали

НЧ оксида алюминия в концентрации 2 мас.%, скорость горения снизилась до $0,15 \pm 0,01$ мм/с-по сравнению с НПЭС без добавок.

Было проведено изучение влияния концентрации НЧ Al_2O_3 и ПФМ на скорость горения композиционных материалов на основе НПЭС. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14. Скорость горения композиционных материалов на основе НПЭС с НЧ Al_2O_3 и ПФМ

Скорость горения, мм/с			
НПЭС без НЧ и без ПФМ	0,52±0,02		
Концентрация ПФМ, мас. %	1 мас.% Al_2O_3	2 мас.% Al_2O_3	3 мас.% Al_2O_3
2	0,26±0,01	0,24±0,01	0,25±0,01
3	0,22±0,01	0,21±0,01	0,22±0,01
4	0,14±0,01	0,13±0,01	0,15±0,01
5	0,13±0,01	0,13±0,01	0,14±0,01
6	0,12±0,01	0,13±0,01	0,14±0,01

Комбинация добавок способствовала снижению горючести композита на основе НПЭС. Установлено, что образцы композитов на основе НПЭС, содержащие 2 мас.% Al_2O_3 и не менее 4 мас.% ПФМ имели низкие значения скорости горения – $0,13 \pm 0,01$ мм/с в присутствии 2 мас.% Al_2O_3 и 4 мас.% ПФМ, $0,13 \pm 0,01$ мм/с - 2 мас.% Al_2O_3 и 5 мас.% ПФМ и $0,12 \pm 0,01$ мм/с - 2 мас.% Al_2O_3 и 6 мас.% ПФМ (рисунок 3.38).

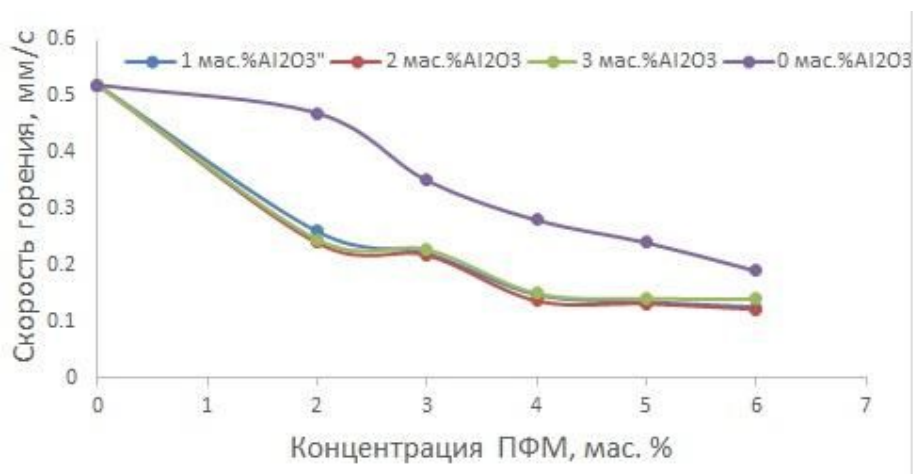


Рисунок 3.38 – Зависимости скорости горения композита на основе НПЭС с добавками НЧ Al₂O₃ размером 74±10 нм от концентрации ПФМ.

Наилучший результат 0,12 мм/с показал образец с 1 мас.% Al₂O₃ и 6 мас.% ПФМ, что на 77 % ниже, чем у чистой НПЭС. Можно сделать вывод, что НЧ оксида алюминия размером 74±10 нм с массовым содержанием в композите не более 2 мас.% в комбинации с ПФМ в концентрации более 4 мас.% способствуют наиболее эффективному снижению скорости горения и, следовательно, повышению огнестойкости полимерного материала. Однако следует подчеркнуть, что различия в скоростях горения образцов с разным содержанием НЧ Al₂O₃ было невелико.

3.6.3. Сравнение влияния композиций наночастиц на скорость горения

Было проведено сравнения огнестойкости полимерных нанокомпозитов на основе НПЭС, содержащих НЧ различного состава в разных концентрациях. Концентрация ПФМ во всех образцах была равной 6 мас.%. В таблице 3.15 представлены значения скорости горения образцов полимерных нанокомпозитов с частицами ZnO@SiO₂ и Cu₂O, а также Al₂O₃@SiO₂ и Cu₂O. Концентрация ПФМ в композите была зафиксирована на 6 мас.%. Можно заметить, что скорость горения образцов композитных материалов была меньше, чем скорость горения НПЭС с 6 мас.% ПФМ. При увеличении содержания НЧ Cu₂O скорость горения снижалась до практически нулевых значений, что приводило к самозатуханию. Наиболее

сильный эффект наблюдался в композитах, содержащих частицы $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ и Cu_2O .

Таблица 3.15. Скорость горения композиционных материалов с НЧ и ПФМ

Тип НЧ и концентрация, мас.%	Концентрация ПФМ, мас.%	Скорость горения, мм/с
-	0	$0,52 \pm 0,02$
-	6	$0,19 \pm 0,01$
2% $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$	6	$0,18 \pm 0,01$
1,9% $\text{ZnO}@\text{SiO}_2 + 0,1\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	Самозатухание
1,6% $\text{ZnO}@\text{SiO}_2 + 0,4\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	Самозатухание
2% $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$	6	Самозатухание
1,9% $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2 + 0,1\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	Самозатухание
1,8% $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2 + 0,2\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	Самозатухание
1,7% $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2 + 0,3\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	Самозатухание
1,6% $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2 + 0,4\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	Самозатухание

Таблица 3.16. Время самозатухания образцов НПЭС, содержащих различные замедлители горения

Тип НЧ и концентрация, мас.%	Концентрация ПФМ, мас.%	Время самозатухания образцов, с
1,9% $\text{ZnO}@\text{SiO}_2 + 0,1\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	$240 \pm 4,8$
1,6% $\text{ZnO}@\text{SiO}_2 + 0,4\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	250 ± 5
1,9% $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2 + 0,1\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	150 ± 3
1,8% $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2 + 0,2\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	$< 1 \pm 0,5$

В таблице 3.16 представлено время самозатухания образцов, содержащих различные концентрации НЧ $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ и Cu_2O , а также $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ и Cu_2O . Можно заметить, что хорошие результаты показали образцы, содержащие 1,9 мас.% $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ и 0,1 мас.% Cu_2O , и 1,6 мас.% $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ и 0,4 мас.% Cu_2O . Они были устойчивы к возгоранию и самозатухали в течение 4 мин. Однако наилучшие результат показал образец, содержащий 1,8 мас.% $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ и 0,2 мас.% Cu_2O , который в течение 1 секунды самозатухал.

На рисунке 3.39 показаны образцы, содержащие 1,9 мас.% $ZnO@SiO_2$ и 0,1 мас.% Cu_2O , и 1,6 мас.% $ZnO@SiO_2$ и 0,4 мас.% Cu_2O , во время горения и после самозатухания. Потребовалось около 20 с, чтобы образцы загорелись, причем горела только поверхность образцов. В начале горения композитный материал на основе НПЭС не поддается пламени, благодаря синергетическому эффекту НЧ и ПФМ. Через 20 с, когда образец начал воспламеняться, частицы $ZnO@SiO_2$ и НЧ Cu_2O вместе с ПФМ давали больше эффекта в образовании изолирующего карбонизированного слоя, который изолировал смолу от области пламени, что приводило к самозатуханию.



а

б

Рисунок 3.39– Фотографии образцов НПЭС до и после самозатухания при испытании на скорость горения. Образцы содержали следующие антипирены: 1,9 мас. % $ZnO@SiO_2$, 0,1 мас.% Cu_2O и 6 мас.% ПФМ (а), и 1,6 мас.% $ZnO@SiO_2$, 0,4 мас.% Cu_2O и 6 мас.% ПФМ (б).

На рисунке 3.40 приведены фотографии образцов после самозатухания, показывающее, что горение происходило на поверхности, и это показывает роль антипиренов.

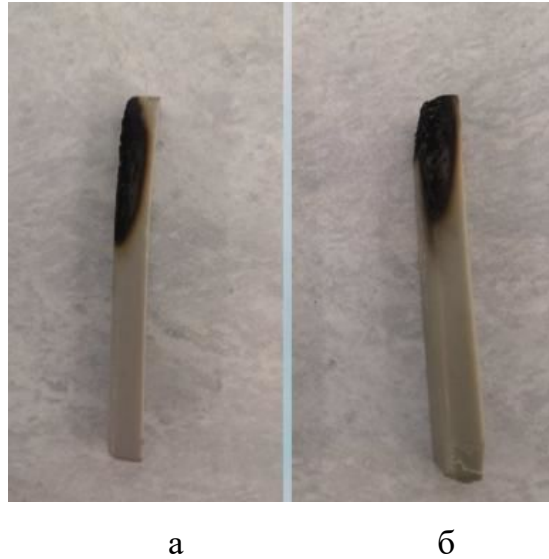


Рисунок 3.40– Фотографии образцов НПЭС после самозатухания. Образцы содержали следующие антипирены: 1,9 мас. % ZnO@SiO_2 , 0,1 мас.% Cu_2O и 6 мас.% ПФМ (а), и 1,6 мас.% ZnO@SiO_2 , 0,4 мас.% Cu_2O и 6 мас.% ПФМ (б).

На основании представленных данных было установлено, что частицы ZnO@SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ дают лучшие результаты по снижению скорости горения, чем НЧ ZnO и Al_2O_3 . А также при добавлении небольших количеств НЧ оксида меди в присутствии ПФМ дали оптимальные результаты - "самозатухание". Это объясняет повышение эффективности из-за синергетического эффекта между покрытыми НЧ и оксидом меди с ПФМ.

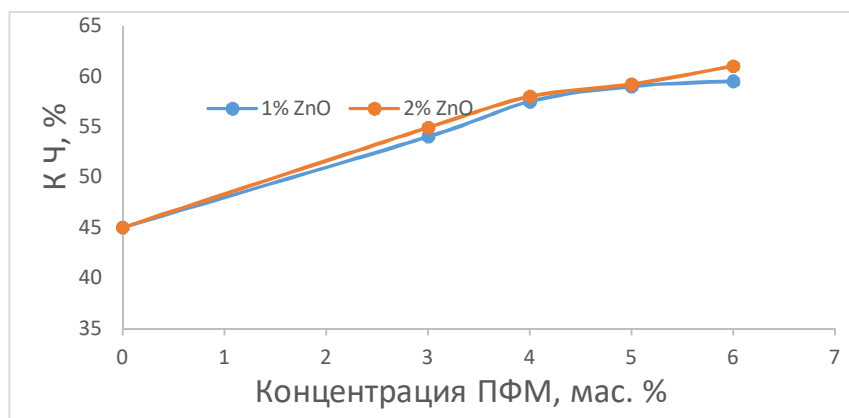
3.6.4. Влияние композиций наночастиц ZnO , Al_2O_3 и полифосфата меламина на образование коксового остатка

Анализ образования коксового остатка также считается важным фактором для оценки огнестойкости полученных материалов. В работе исследовали влияние концентрации НЧ оксидов металлов и оксидов металлов совместно с ПФМ на КЧ композиционных материалов на основе НПЭС. Концентрации НЧ оксидов металлов изменялись от 1 до 3 мас. %, ПФМ - от 3 до 6 мас.%. Описание метода по определению коксового остатка было представлено в разделе 2.4.7. В таблице 3.17 приведены величины КЧ композиционных наноматериалов на основе НПЭС от

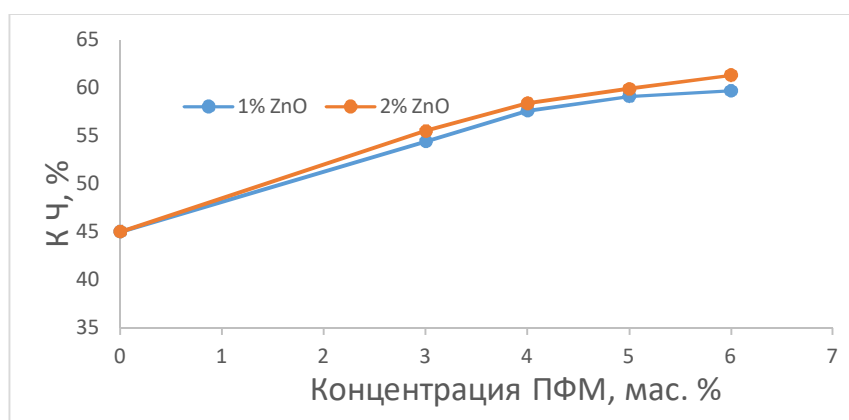
концентрации ПФМ без НЧ. На рисунке 3.41 приведены результаты определения величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС, содержащих НЧ ZnO размером 74 ± 10 и ПФМ. Наибольшая величина КЧ была у композиционного материала, содержащего 6 мас.% ПФМ и 2 мас.% НЧ ZnO стрежнеобразной формы, равная 61 ± 3 %. При совместном использовании НЧ ZnO и ПФМ проявлялся синергетический эффект, т.е. происходило образование большего количества кокса при термодеструкции по сравнению с использованием только ПФМ или НЧ ZnO. Также было проведено определение влияния концентрации НЧ Al_2O_3 на величину КЧ при горении композиционных материалов на основе НПЭС. В таблице 3.18 приведены величины КЧ при горении композиционных наноматериалов на основе НПЭС с различным содержанием НЧ Al_2O_3 . На рисунке 3.42 представлена зависимость значения КЧ от массового содержания НЧ Al_2O_3 .

Таблица 3.17. КЧ НПЭС с ПФМ

Концентрация ПФМ, мас.%	КЧ, %
0	45 ± 3
3	54 ± 3
4	56 ± 3
5	57 ± 3
6	59 ± 3



а



б

Рисунок 3.41 – Зависимость величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС, содержащих НЧ ZnO сферической (а) и стержнеобразной формы (б), от концентрации ПФМ.

Таблица 3.18. КЧ композитов на основе НПЭС с НЧ Al_2O_3 .

НЧ Al_2O_3 , мас. %	КЧ, %
0	45 ± 2
1	47 ± 2
2	51 ± 3
3	51 ± 3
5	54 ± 3
7	56 ± 3

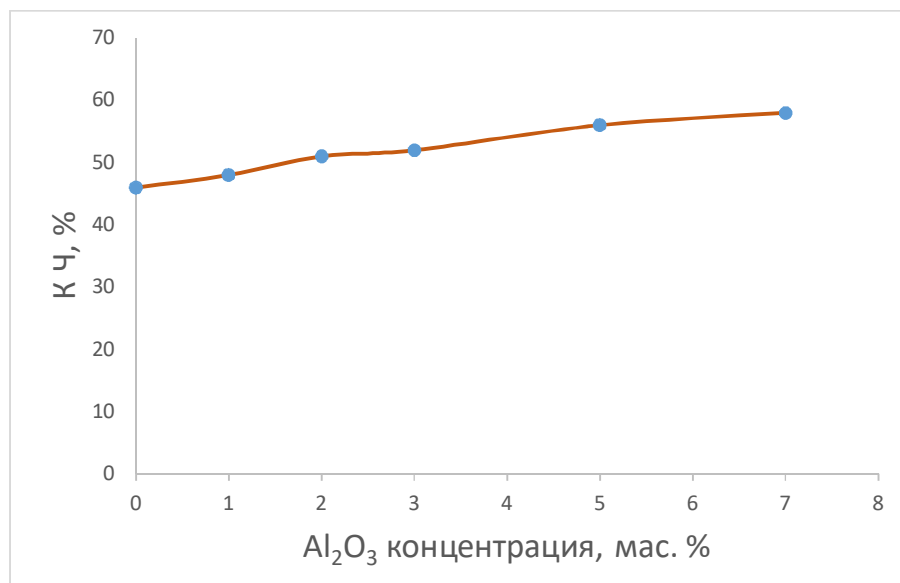


Рисунок 3.42 – Зависимость КЧ композита на основе НПЭС от концентрации НЧ Al₂O₃.

Из полученных данных следует, что использование НЧ Al₂O₃ способствует увеличению КЧ и, следовательно, огнестойкость композитов на основе НПЭС повышается. Наибольший коксовый остаток имели образцы, содержащие 5 и 7 мас.% Al₂O₃ с величиной КЧ равной 54 и 56 %, что на 20-24 % больше, чем КЧ НПЭС без антипиренов. Таким образом, можно утверждать, что НЧ Al₂O₃ являются достаточно эффективными замедлителями горения НПЭС.

На рисунке 3.43 приведены зависимости КЧ от концентрации ПФМ при включении в состав полимерного нанокмползита НЧ Al₂O₃ в разных концентрациях. Наибольшее КЧ было у композиционного материала, содержащего 3 мас.% НЧ Al₂O₃ и 6 мас.% ПФМ, равное 66±3,3%, что на 45 % выше, чем у НПЭС без антипиренов.

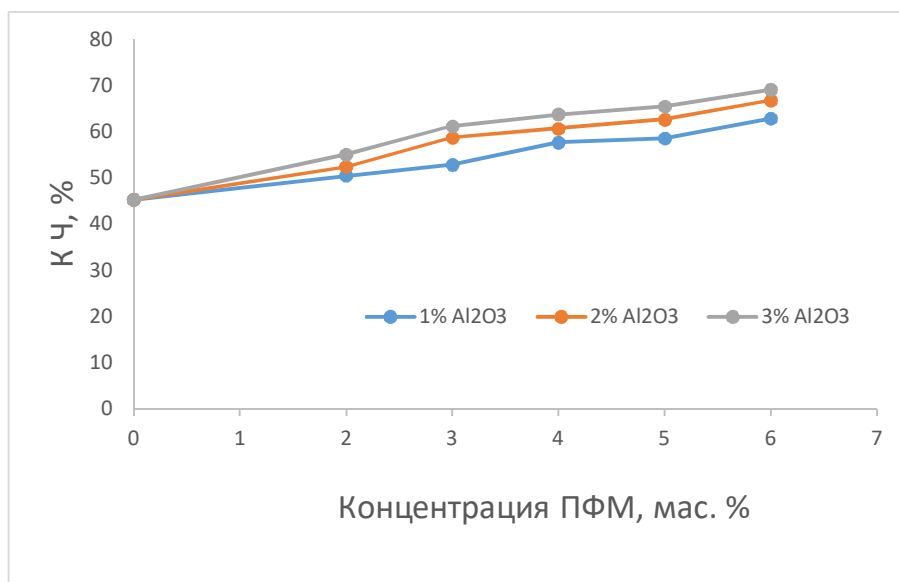


Рисунок 3.43 – Зависимость КЧ композита на основе НПЭС с добавками НЧ Al_2O_3 размером 74 ± 10 от концентрации ПФМ.

Совместное использование НЧ Al_2O_3 и ПФМ приводит к увеличению выхода кокса при термической деструкции по сравнению с использованием только НЧ Al_2O_3 . Как правило, НЧ и фосфорсодержащие соединения проявляют синергетический эффект в полимерных матрицах. Вероятно, в данном случае также имеет место синергетический эффект между НЧ Al_2O_3 и ПФМ.

3.6.5. Влияние композиций наночастиц $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ и Cu_2O с полифосфатом меламина на образование коксового остатка

В таблице 3.19 приведены величины КЧ композитов на основе НПЭС, содержащих частицы $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$, Cu_2O и ПФМ.

Таблица 3.19. КЧ композитов на основе НПЭС с НЧ $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ и Cu_2O , и ПФМ

Тип НЧ и концентрация, мас. %	Концентрация ПФМ, мас. %	КЧ, %
НПЭС без НЧ	0	45 ± 2
$2\% \text{ZnO}@\text{SiO}_2$	6	51 ± 3
$1,9\% \text{ZnO}@\text{SiO}_2 + 0,1\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	52 ± 3
$1,8\% \text{ZnO}@\text{SiO}_2 + 0,2\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	54 ± 3
$1,6\% \text{ZnO}@\text{SiO}_2 + 0,4\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	63 ± 3

Установлено, что наибольшее КЧ было у композиционного материала, содержащего 1,6 мас.% ZnO@SiO₂ и 0,4 мас.% Cu₂O и 6 мас.% ПФМ, равное 63±3%, что на 40 % выше, чем НПЭС без антипиренов. Это можно объяснить тем, что благодаря синергетическому эффекту действия компонентов более эффективно происходит формирование карбонизированного слоя, что, в свою очередь, увеличивает термическое сопротивление разложению полимерного композита при 350 °С.

3.7. Анализ термической деструкции нанокompозитных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы

ТГА и ДСК являются широко используемыми методами для изучения механизма термической дегradации и термостабильности полимерных нанокompозитов. ТГА позволяет определить термическую стабильность и возможный механизм разложения. Потеря массы как функция температуры или времени при постоянной скорости нагрева дает информацию о дегradации полимера. ДСК измеряет тепловой поток материала как функцию температуры. По ступенчатому изменению теплового потока в зависимости от температуры можно определить температуры фазовых переходов в материале.

На рисунках 3.44 и 3.45 представлены ТГА и ДСК зависимости образцов нанокompозитного материала на основе НПЭС. Образцы нагревали до 600 °С в токе азота со скоростью 10 °С/мин. Как видно из рисунков, образцы смолы и композитов с 2 мас.% ZnO@SiO₂, 3% ZnO@SiO₂ и 5% ZnO@SiO₂ разлагались при разных температурах.

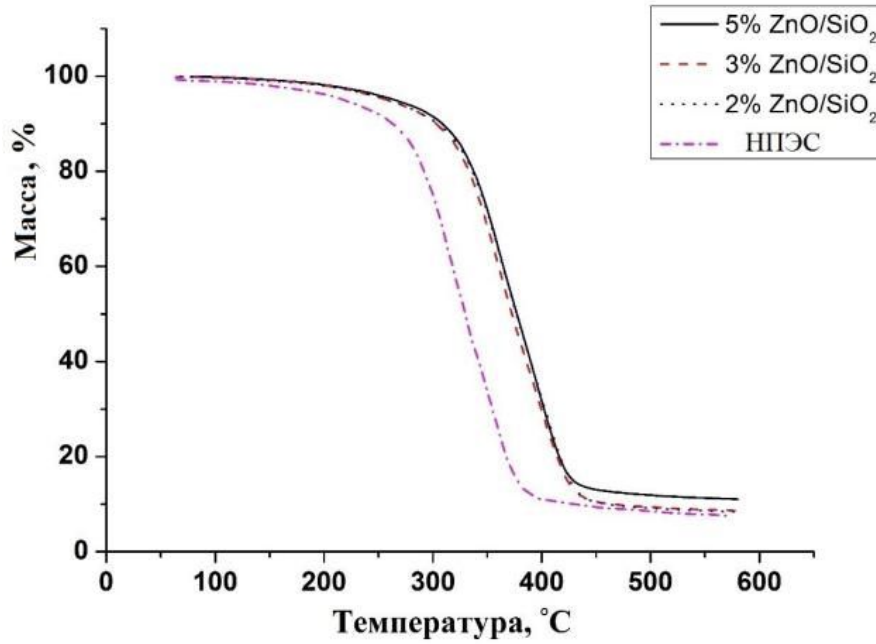


Рисунок 3.44 – ТГА-кривые нанокompозитов на основе НПЭС, содержащих частицы ZnO@SiO₂ в различных концентрациях.

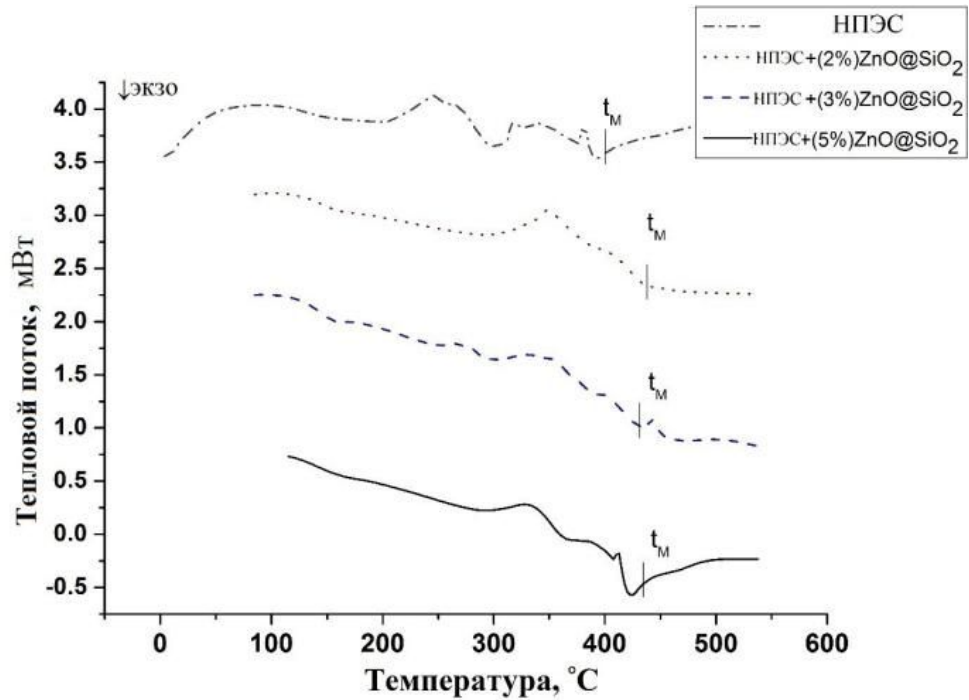


Рисунок 3.45 – ДСК-кривые нанокompозитов на основе НПЭС, содержащих частицы ZnO@SiO₂ в различных концентрациях.

В таблице 3.20 представлены величины температуры начала деструкции ($T_{\text{начала}}$), температуры при 50% потери массы ($T_{50\%}$), температуры при максимальной скорости потери массы (t_m) и КЧ, который остался после нагревания до 600 °С и после потери массы образца, определенные по рисункам 3.44 и 3.45.

Таблица 3.20. Данные о термической деструкции образцов НПЭС и нанокompозитов

Образцы	$T_{\text{начала}}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	КЧ % При 600 °С
НПЭС	290±15	346±17	402±20	5,3±0,3
НПЭС-2%ZnO@SiO ₂	320±16	377±19	442±22	8,3±0,4
НПЭС-3%ZnO@SiO ₂	316±16	373±18	435±22	8,5±0,5
НПЭС-5%ZnO@SiO ₂	318±16	377±19	440±22	10,9±0,6

Можно заметить, что в образцах, содержащих 2, 3 и 5 мас.% частиц ZnO@SiO₂ начальная температура деструкции ($T_{\text{начала}}$) была равной 320, 316 и 318 °С соответственно, а начальная температура деструкции НПЭС без антипиренов составляла 290 °С. КЧ возрастало с увеличением концентрации частиц ZnO@SiO₂. Из представленных результатов можно сделать вывод, что образцы композитов с разными концентрациями НЧ ZnO@SiO₂ показали лучшие результаты, чем НПЭС без антипиренов.

На рисунках 3.46 и 3.47 показаны ТГА и ДСК зависимости НПЭС и нанокompозитных материалов на основе НПЭС с различными НЧ и ПФМ. Соответствующие данные приведены в Таблице 21.

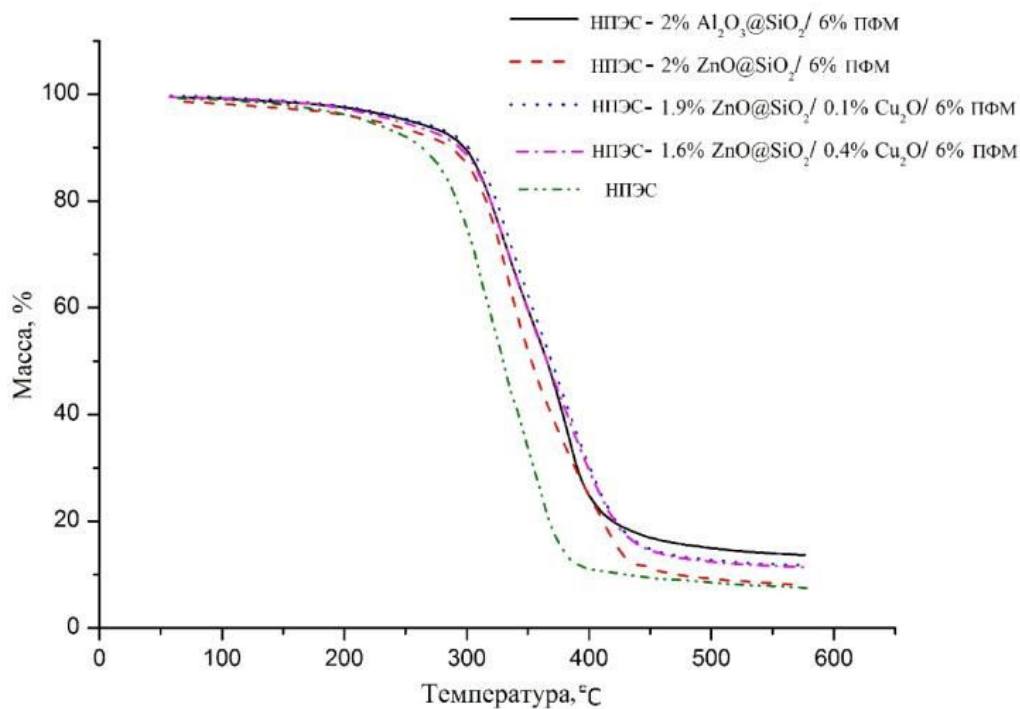


Рисунок 3.46 – ТГА-кривые нанокompозитов на основе НПЭС, содержащих разные частицы и ПФМ.

Разложение НПЭС и нанокompозитов в атмосфере азота состояло из двух стадий. Первая стадия протекала в интервале 200–350 °С, на этой стадии происходила дегидратация НПЭС и начальное разложение ПФМ. Вторая стадия разложения протекала при температуре 350–480 °С, предположительно происходил разрыв цепей полистирола и полиэфира в молекулах НПЭС и разложение ПФМ. Установлено, что образцы композиционного материала на основе НПЭС показали лучшие результаты, чем исходная смола, особенно образец, содержащий 2 мас.% частиц $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ с 6 мас.% ПФМ, и образец, содержащий 1,9 мас.% частиц $\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ и 0,1 мас.% НЧ Cu_2O с 6 мас.% ПФМ. Так как начальная температура деструкции была равной 310 и 301 °С соответственно, а начальная температура деструкции НПЭС без антипиренов составляла 290 °С. КЧ возрастало с увеличением концентрации частиц и ПФМ.

Таблица 3.21. Данные о термической деструкции образцов НПЭС и нанокompозитов с ПФМ

Образцы	Концентрация ПФМ, мас. %	$T_{\text{начала}}$, °C	$T_{50\%}$, °C	КЧ % при 600 °C
НПЭС	0	290±15	346±17	5,3±0,3
НПЭС-2%Al ₂ O ₃ @SiO ₂	6	310±15	356±18	13,5±0,7
НПЭС-2%ZnO@SiO ₂	6	287±14	353±18	7,8±0,4
НПЭС-1.9%ZnO@SiO ₂ /0,1%Cu ₂ O	6	301±15	369±19	11,6±0,6
НПЭС-1.6%ZnO@SiO ₂ /0,4%Cu ₂ O	6	295±15	366±18	11,2±0,6

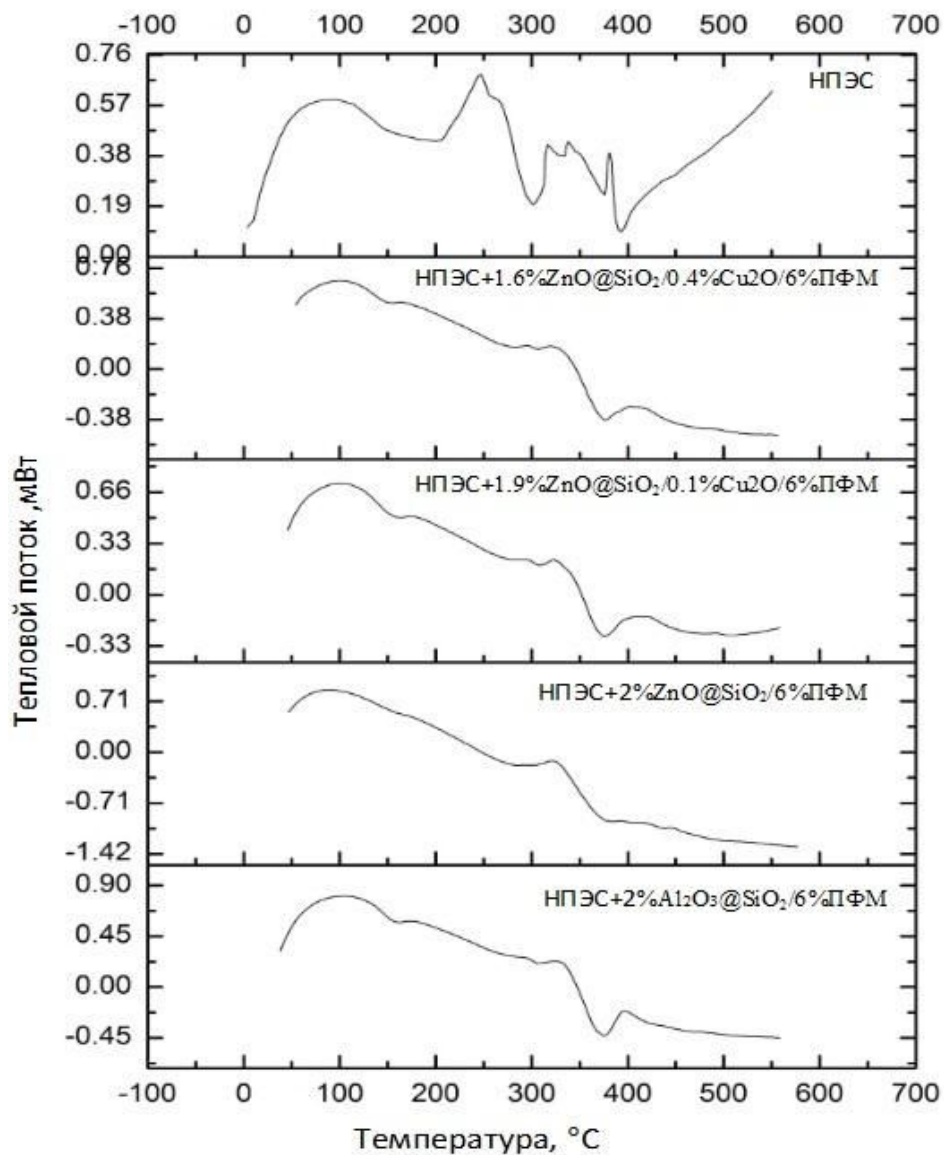


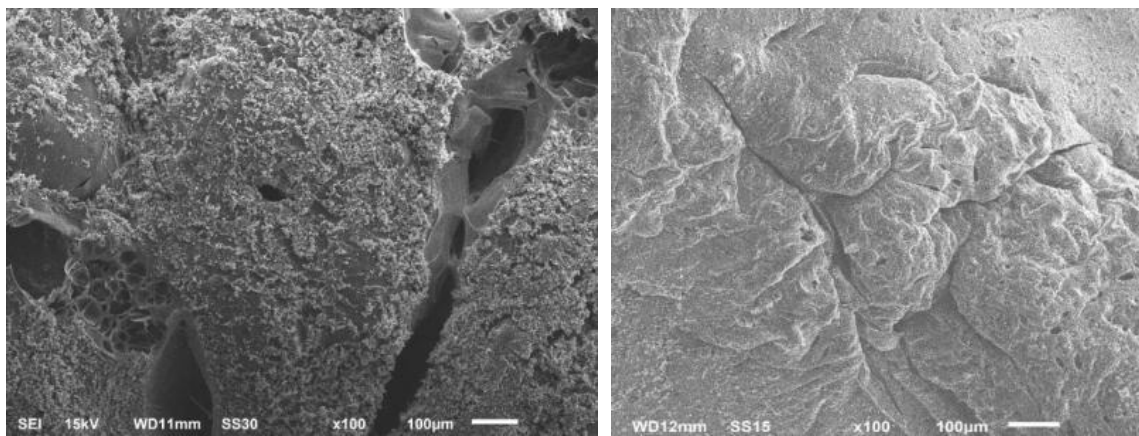
Рисунок 3.47– ДСК-кривые нанокompозитов на основе НПЭС, содержащих разные частицы и ПФМ.

Из представленных результатов можно заметить, что образцы композита с разными концентрациями НЧ $ZnO@SiO_2$ и $Al_2O_3@SiO_2$ с Cu_2O показали лучшие результаты, чем НПЭС без антипиренов.

3.8. Исследование морфологии и состава карбонизированного остатка, образовавшегося при горении

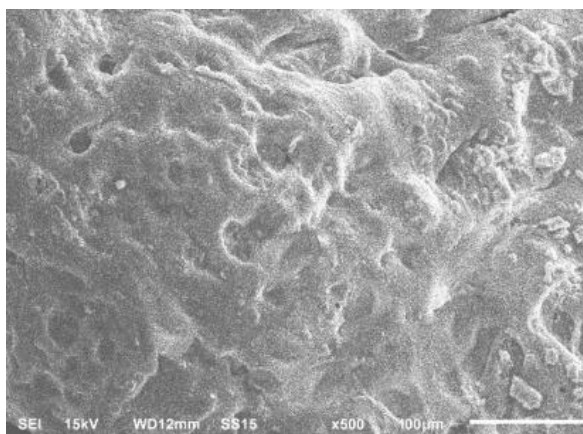
Образование остатков кокса на поверхности полимера во время горения считается положительным фактором для сохранения огнестойкости смолы и снижения концентрации выделяющихся горючих газов.

В результате действия НЧ и вспучивающихся добавок в полимерной матрице происходит образование карбонизированного слоя на поверхности полимера, который препятствует его разложению и росту трещин. На рисунке 3.48 представлены СЭМ-изображения коксовых остатков образцов после нагрева до 350 °С. В НПЭС без антипиренов при нагревании происходило образование трещин на поверхности, которые позже росли внутрь полимера. Это способствовало выбросу горючих и токсичных газов в атмосферу. При нагревании образцов нанокompозитов на основе НПЭС с добавками 2 мас.% НЧ ZnO и 6 мас.% ПФМ или 2 мас.% НЧ Al₂O₃ и 6 мас.% ПФМ на поверхности смолы образовывался карбонизированный слой. Увеличение огнестойкости композиционных наноматериалов на основе НПЭС с использованием только 1 или 2 мас.% НЧ оксида металла подтверждает их каталитическое действие. НЧ оксида катализируют процесс образования кокса, увеличивая его выход, за счет стабилизации образующего в процессе деструкции НПЭС фталевого ангидрида и смещая равновесие в сторону коксообразования. Кроме того, НЧ оксидов металлов являются термостойкими и не плавятся при высоких температурах.



а

б



в

Рисунок 3.48—СЭМ-изображения карбонизированного остатка после нагрева до 400 °С НПЭС без антипиренов (а), НПЭС с 2 мас.% НЧ ZnO и 6 мас.% ПФМ (б), НПЭС-2 мас.% НЧ Al₂O₃ и 6 мас.% ПФМ (в).

Поверхность образца композиционного наноматериала на основе НПЭС с НЧ и ПФМ после прокаливания при температуре 350 °С и образования карбонизированного остатка исследовали методом РФЛА. Химический состав карбонизированного остатка образца композита также приведен на рисунке 3.49.

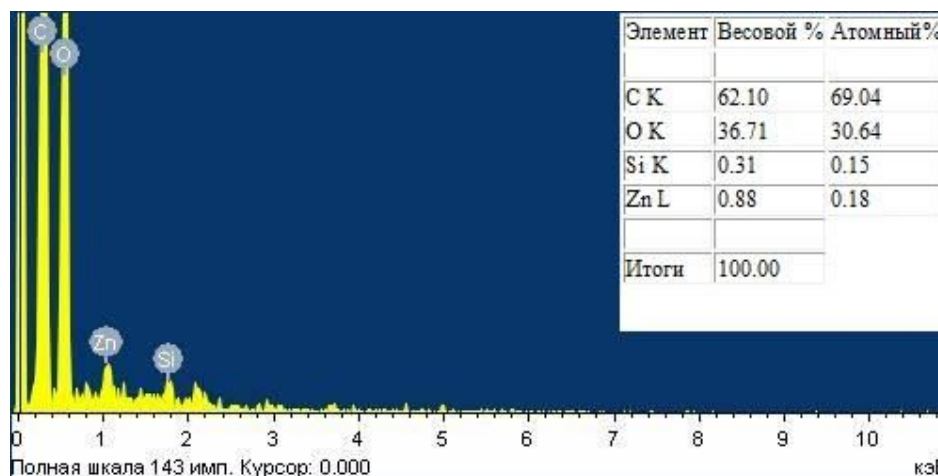
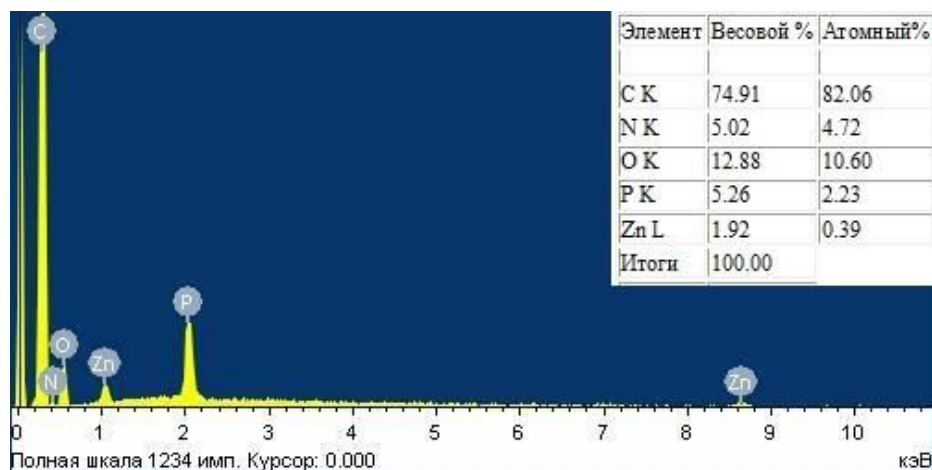
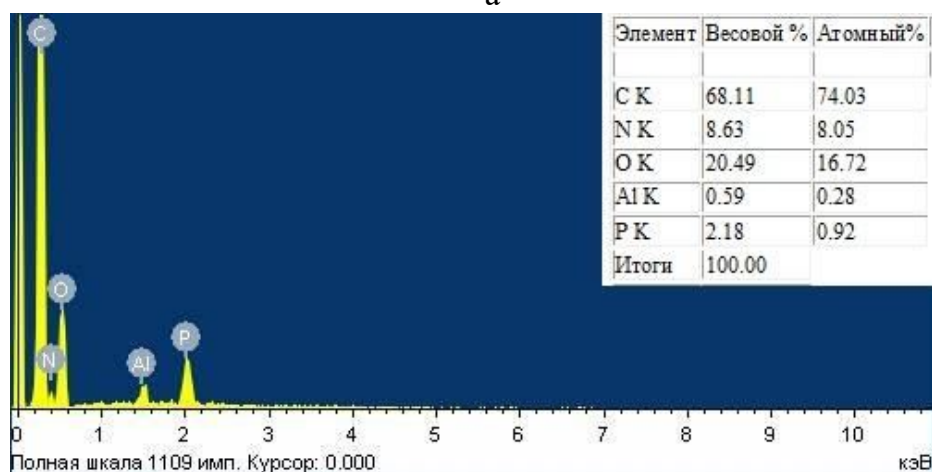


Рисунок 3.49 – Результаты РФЛА образца композита из НПЭС, содержащего 2 мас.% частиц ZnO@SiO₂.

На рисунке 3.50 представлен РФЛА, состав образцов на основе НПЭС с добавками 2 мас.% НЧ ZnO и 6 мас.% ПФМ или 2 мас.% НЧ Al₂O₃ и 6 мас.% ПФМ после нагрева до 350 °С. Соответственно в карбонизированном остатке присутствовали элементы С, О, N, P, Al, и Zn. Результаты РФЛА образца на основе НПЭС с добавками 2 мас.% НЧ ZnO и 6 мас.% ПФМ показывают - Zn (0,39%), О (10,60%), С (82,06%), N (4,72%), и P (2,23%) в атомных процентах. Результаты РФЛА образца на основе НПЭС с добавками 2 мас.% НЧ Al₂O₃ и 6 мас.% ПФМ показывают - Al (0,28%), О (16,72%), С (74,03%), N (8,05%), и P (0,92%) в атомных процентах. Присутствие атомов алюминия, цинка, азота и фосфора в составе композита на основе НПЭС, это показатель их каталитического действия на формирование коксового слоя в конденсированной фазе.



а



б

Рисунок 3.50 – Результаты РФЛА образца композита из НПЭС, содержащего 1 мас.% ZnO и 6 мас.% ПФМ (а), и 1 мас.% Al₂O₃ и 6 мас.% ПФМ (б).

3.9. Изучение механических свойств композитных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с наночастицами ZnO, ZnO@SiO₂ с Cu₂O совместно с полифосфатом меламина

В ходе работы проведены механические испытания полученных образцов, включающие в себя определение предела прочности при изгибе, сжатии и растяжении. На рисунке 3.51 показаны результаты испытания полученных образцов -предел прочности при изгибе. Можно заметить, в Видно, что при массовой концентрации ПФМ равной 3 мас.% и НЧ ZnO равной 2 мас.%, значение предела прочности при изгибе композита было немного меньше, чем у НПЭС без

антипиренов: 55 ± 1 МПа и 50 ± 1 МПа, соответственно. При концентрации ПФМ 6 мас.% и 2 мас.% НЧ ZnO значения предела прочности на изгиб снижались до $45,31 \pm 1$ МПа, а при концентрации ПФМ 6 мас.%, 1,9 мас.% частиц ZnO@SiO₂ и 0,1 мас.% НЧ Cu₂O предел прочности на изгиб составлял $47,61 \pm 1$ МПа. Таким образом, можно сделать вывод, что прочность при изгибе образца, содержащего 6 мас.% ПФМ, 1,9 мас.% частиц ZnO@SiO₂ и 0,1 мас.% НЧ Cu₂O выше, чем у образца с 6 мас.% ПФМ и 2 мас.% НЧ ZnO.

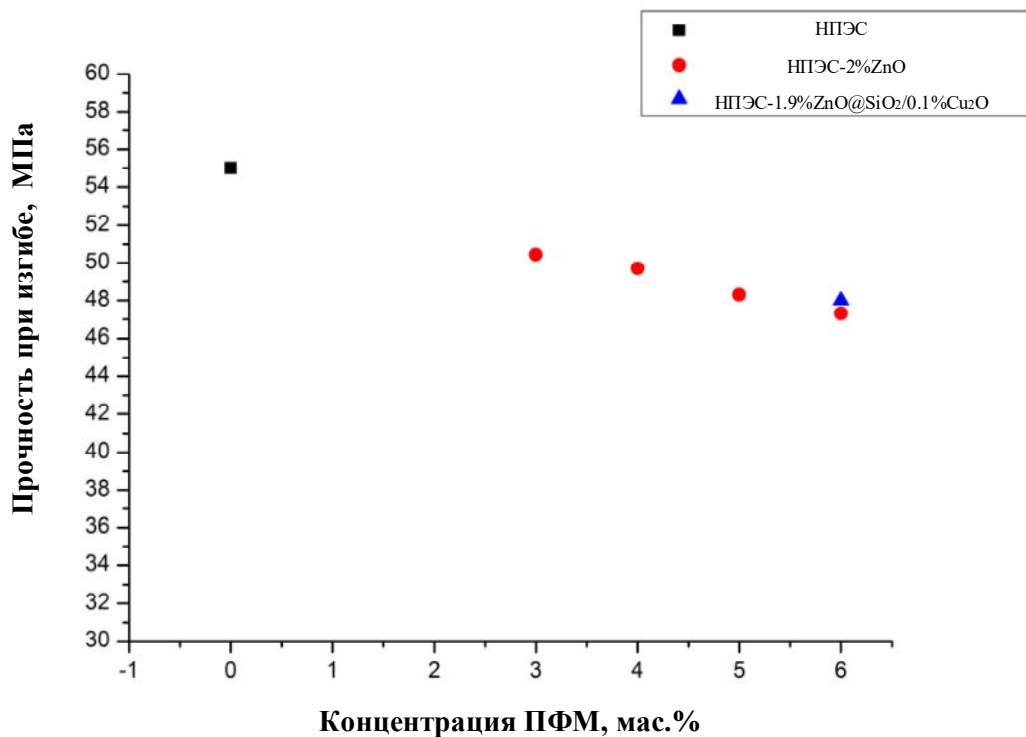


Рисунок 3.51 – Прочность при изгибе образцов НПЭС без антипиренов и нанокompозитных материалов с НЧ от концентрации ПФМ.

На рисунке 3.52 приведены результаты испытания образцов на прочность при растяжении. Видно, что прочность при растяжении НПЭС без антипиренов была равна $30,56 \pm$ МПа. Установлено, при концентрации ПФМ 6 мас.% и 2 мас.% НЧ ZnO прочность при растяжении снизилась до $22,31 \pm 1,5$ МПа, а при концентрации

ПФМ 6 мас.%, 1,9 мас.% частиц ZnO@SiO_2 и 0,1 мас.% НЧ Cu_2O что составила $23,47 \pm 1,2$ МПа. Таким образом, при включении с состав образца частиц ZnO@SiO_2 и Cu_2O прочность при растяжении была немного выше, чем при наличии НЧ ZnO .

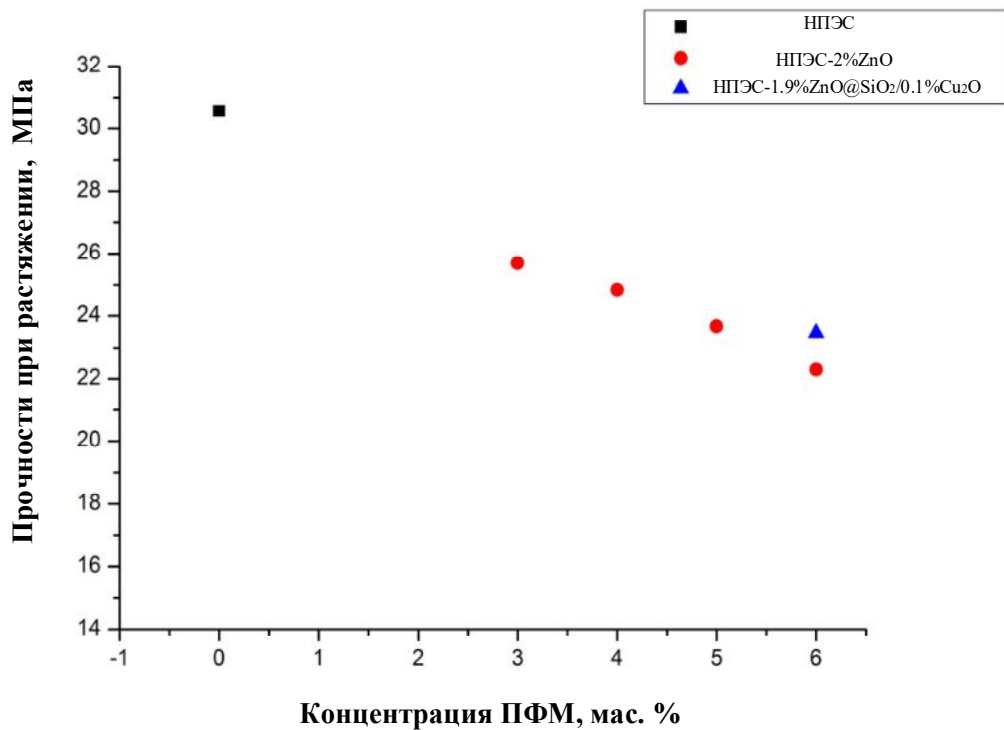


Рисунок 3.52 – Прочность при растяжении образцов НПЭС без антипиренов и нанокompозитных материалов с НЧ от концентрации ПФМ.

На рисунке 3.53 приведены результаты испытания полученных образцов на прочность при сжатии. При концентрации ПФМ 6 мас.%, 1,9 мас.% частиц ZnO@SiO_2 и 0,1 мас.% НЧ Cu_2O прочность при сжатии образца была немного выше, чем образца с 6 мас.% ПФМ и 2 мас.% НЧ ZnO . При сравнении прочности НПЭС без антипиренов и НПЭС с ПФМ и НЧ прочность при сжатии снижалась на ~14%. Это возможно при увеличении содержания ПФМ и частиц в матрице, так как возрастает вероятность образования агломератов и нарушения однородности матрицы композитов, вследствие этого предел прочности уменьшается [249, 250].

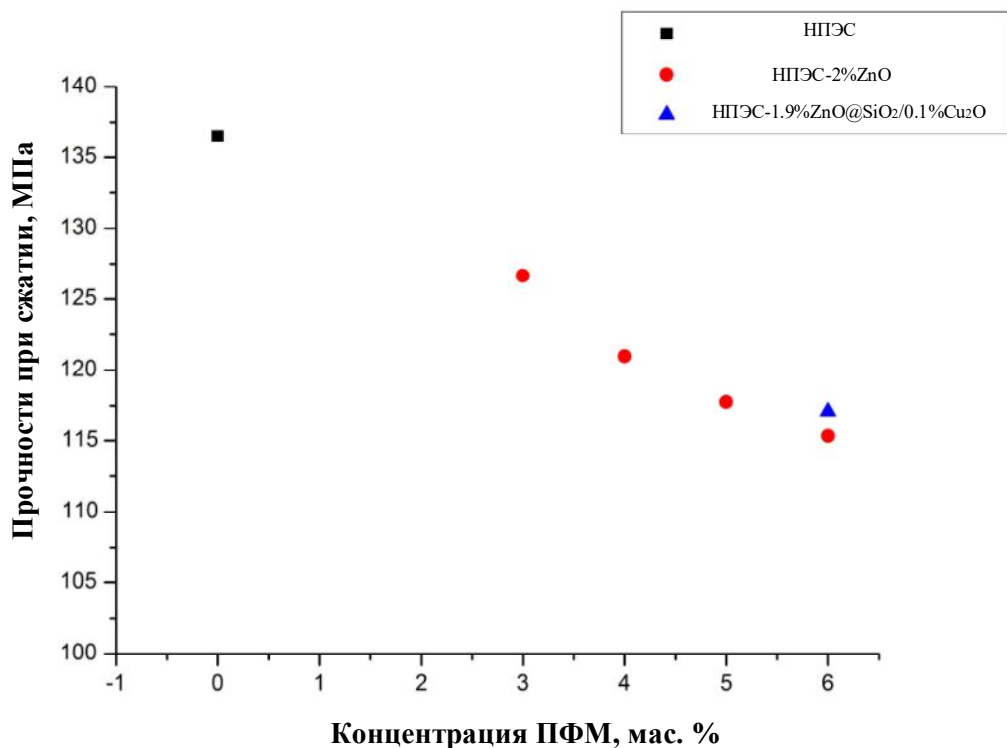


Рисунок 3.53 – Прочность при сжатии образцов НПЭС без антипиренов и нанокompозитных материалов с НЧ от концентрации ПФМ.

В результате проведенных исследований, было показано, что композитные материалы на основе НПЭС, содержащие 6 мас.% ПФМ, 1,9 мас.% частиц ZnO@SiO_2 и 0,1 мас.% НЧ Cu_2O , проявили более высокую механическую прочность, чем композитные материалы с 2 мас.% НЧ ZnO и 6 мас.% ПФМ. Это происходило из-за того, что НЧ ZnO с оболочкой из SiO_2 более равномерно распределялись в матрице. Известно, что при увеличении концентрации добавок прочность связи между полимерными цепями ослабевает. Поэтому при более равномерном распределении частиц в матрице нарушение связей происходило в меньших по размерам локальных зонах, и соответственно в большей степени сохранялись механические свойства исходной смолы. Таким образом, наилучшими свойствами обладает композитный материал, содержащий 6 мас.% ПФМ, 1,9 мас.% частиц ZnO@SiO_2 и 0,1 мас.% НЧ Cu_2O . Прочность на изгиб, растяжение и сжатие

данного образца меньше, чем НПЭС без антипиренов. Однако, он обладает хорошими термическими свойствами и самозатухает с сохранением механических свойств.

Заключение

1. Установлены условия синтеза частиц ZnO сферической формы размером от 155 ± 10 нм до 35 ± 5 нм, НЧ Al_2O_3 сферической формы - от 97 ± 10 нм до $9,5 \pm 3,0$ нм, НЧ Cu_2O - 80 ± 10 нм, наностержней ZnO диаметром ~ 120 нм и длиной ~ 270 нм.
2. Установлены условия синтеза НЧ ZnO и Al_2O_3 с оболочкой из SiO_2 со средним размером $ZnO@SiO_2$ - 245 ± 49 нм и $Al_2O_3@SiO_2$ - 400 ± 55 нм. Показано, что нанесение оболочки из оксида кремния способствует уменьшению агрегации НЧ ZnO и Al_2O_3 в полимерной матрице на основе НПЭС.
3. Сравнение влияния НЧ ZnO, Al_2O_3 , частиц $ZnO@SiO_2$ и $Al_2O_3@SiO_2$ на скорость горения композитных наноматериалов на основе НПЭС показало, что при использовании частиц $ZnO@SiO_2$ и $Al_2O_3@SiO_2$ огнестойкость повышается в большей степени из-за более равномерного их распределения в полимерной матрице. Наибольшая огнестойкость была у образцов, содержащих в качестве антипиренов 6 мас.% ПФМ, 1,9 мас.% частиц $ZnO@SiO_2$ и 0,1 мас.% НЧ Cu_2O и у образцов, содержащих в качестве антипиренов 6 мас.% ПФМ, 1,8 мас.% частиц $Al_2O_3@SiO_2$ и 0,2 мас.% НЧ Cu_2O , так как они самозатухали.
4. Показано, что с увеличением концентрации НЧ ZnO, Al_2O_3 , $ZnO@SiO_2$ и $Al_2O_3@SiO_2$ образование коксового остатка возрастает. При включении в состав композитных материалов НЧ Cu_2O в концентрациях от 0,1 до 0,5 мас.% образование коксового остатка увеличивается, что приводит к созданию термо- и огнестойкого барьера, который способствует самозатуханию полимерного материала на основе НПЭС.
5. Изучение механических свойств показало, что с увеличением концентрации ПФМ прочность на изгиб, растяжение и сжатие полимерных нанокомпозитов с частицами $ZnO@SiO_2$ и НЧ Cu_2O снижается по сравнению с НПЭС без антипиренов, однако прочность образцов с частицами и ПФМ выше, чем образцов с ПФМ без частиц.

6. Показано, что наилучшими свойствами обладает композитный материал, содержащий 6 мас.% ПФМ, 1,9 мас.% частиц ZnO@SiO_2 и 0,1 мас.% НЧ Cu_2O . Прочность на изгиб, растяжение и сжатие такого материала меньше, чем НПЭС без антипиренов. Однако, он обладает хорошими термическими свойствами и самозатухает с сохранением механических свойств.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы: Полученные результаты экспериментальных исследований служат важным ориентиром при разработке и создании огне- и термостойких нанокompозитных материалов и более детального исследования механизма снижения горючести полимерных материалов при включении в их состав композиций наночастиц и традиционных антипиренов.

Список сокращений и условных обозначений

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

КЧ – коксовое число

НПЭС – ненасыщенная полиэфирная смола

НЧ – наночастицы

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПФА – полифосфата аммония

ПФМ – полифосфат меламина

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФЛА – рентгено-флуоресцентного анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТЭОС – тетраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pál K., Macskásy H. *Plastics: their behaviour in fires* /Amsterdam; New York: Elsevier, 1991. 431 p.
2. Shlensky O. F. Thermal decomposition of polymeric materials: Characteristics of kinetics at non-isothermal heating // *Journal of Thermal Analysis*. 1983. Vol. 28. P. 421–430.
3. Price D., Anthony G., Carty P. *Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation* Elsevier, 2001. P. 1–30.
4. Aseeva R.M., Zaikov G.E. *Key Polymers Properties and Performance* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985. p. 171-229.
5. Kiliaris P., Papaspyrides C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy // *Progress in Polymer Science*, 2010. Vol. 35. P. 902–958.
6. Drysdale D. *An introduction to fire dynamics* / 2nd ed., Chichester; New York: Wiley, 1999. 451 p.
7. Irvine D. J., McCluskey J. A., Robinson I. M. Fire hazards and some common polymers // *Polymer Degradation and Stability*. 2000. Vol. 67. P. 383–396.
8. Mouritz A. P., Gibson A. *Fire properties of polymer composite materials* / Dordrecht: Springer, 2006. 394 p.
9. Wang Y, Liu C., Shi X., Liang J., Jia Z., Shi G. Synergistic effect of halloysite nanotubes on flame resistance of intumescent flame retardant poly(butylene succinate) composites // *Polymer Composites*. 2019. Vol. 40. P. 202–209.
10. Mark H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. / Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, 2011. 437 p.
11. Pielichowski K., Njuguna J. *Thermal degradation of polymeric materials* / Shawbury: Rapra Technology, 2005. 306 p.
12. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. С англ. под ред. Рафикова. С. Р. М: Мир. 1967. 328 с.

13. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М: Мир. 1988. 446 с.
14. Хоанг Тхань Хай. Разработка огне- и термостойких наноматериалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол, содержащих НЧ оксидов магния и цинка. Диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, 2019. 146 с.
15. Baudry A., Dufay J., Regnier N., Mortaigne B. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyester with chain ends modified by dicyclopentadiene // *Polymer Degradation and Stability*. 1998. Vol. 61. P. 441–452.
16. Bansal R. K., Mittal J., Singh P. Thermal stability and degradation studies of polyester resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 1989. Vol. 37. P. 1901–1908.
17. Evans S. J., Haines P. J., Skinner G. A. Pyrolysis–gas-chromatographic study of a series of polyester thermosets // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2000. Vol. 55. P. 13–28.
18. Sanchez E. M., Zavaglia C. A., Felisberti M. I. Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 765–769.
19. Levchik S. V. Thermal degradation of thermosetting polymers. In: Troitzsch J, editor. *Plastics flammability handbook*. 3rd ed. Munich: Hanser, 2004. P. 83–98.
20. Kicko-Walczak E. Studies on the Mechanism of Thermal Decomposition of Unsaturated Polyester Resins with Reduced Flammability // *Polymers and Polymer Composites*. 2004. Vol. 12. P. 127–134.
21. Evans S. J., Haines P. J., Skinner G. A. The effects of structure on the thermal degradation of polyester resins // *Thermochimica Acta*. 1996. Vol. 278. P. 77–89.
22. Skinner G. A., Haines P. J., Lever T. J. Thermal degradation of polyester thermosets prepared using dibromoneopentyl glycol // *Journal of Applied Polymer Science*. 1984. Vol. 29. P. 763–776.

23. Anderson D. A., Freeman E. S. The kinetics of the thermal degradation of the synthetic styrenated polyester, laminac 4116 // *Journal of Applied Polymer Science*. 1959. Vol. 1. P. 192–199.
24. Ravey M. Pyrolysis of unsaturated polyester resin. Quantitative aspects // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1983. Vol. 21. P. 1–15.
25. Sivasamy P., Palaniandavar M., Vijayakumar C.T., Lederer K. The role of β -hydrogen in the degradation of polyesters // *Polymer Degradation and Stability*. 1992. Vol. 38. P. 15–21.
26. Bansal R. K., Mittal J., Singh P. Thermal stability and degradation studies of polyester resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 1989. Vol. 37. P. 1901–1908.
27. Tibiletti L., Ferry L., Longuet C., Mas A., Robin J. J. Thermal degradation and fire behavior of thermoset resins modified with phosphorus containing styrene // *Polymer Degradation and Stability*. 2012. Vol. 97. P. 2602–2610.
28. Evans S. J., Haines P. J., Skinner G. A. Pyrolysis–gas-chromatographic study of a series of polyester thermosets // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2000. Vol. 55. P. 13–28.
29. Alarie Y. Toxicity of Fire Smoke // *Critical Reviews in Toxicology*. 2002. Vol. 32. P. 259–289.
30. Hirschler M. M. Fire Hazard and Toxic Potency of the Smoke from Burning Materials // *Journal of Fire Sciences*. 1987. Vol. 5. P. 289–307.
31. Щеглов П. П., Иванников В. Л. Пожароопасность полимерных материалов. М.: Стройиздат, 1992. С. 110.
32. Tefanidou M., Athanaselis S., Spiliopoulou C. Health Impacts of Fire Smoke Inhalation // *Inhalation Toxicology*. 2008. Vol. 20. P. 761–766.
33. Wilkie C.A., Morgan A.B. Fire Retardancy of Polymer Materials. CRC, Press. 5th Ed. New York: Springer, Society of Fire Protection Engineers. Chap. 19. 2010. P. 581–603.

34. Sutker B. J. Flame retardants. In: Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, Weinheim, Germany: WileyVCH Verlag. 2002. Vol. 14. P. 1-19.
35. Joseph P., Tretsiakova-Mcnally S. Reactive modifications of some chain- and step-growth polymers with phosphorus-containing compounds: effects on flame retardance-a review: Chemical modifications of polymers // Polymers for Advanced Technologies. 2011. Vol. 22. P. 395–406.
36. Camino G., Costa L., Luda di Cortemiglia M. P. Overview of fire retardant mechanisms // Polymer Degradation and Stability. 1991. Vol. 33. P. 131–154.
37. Focke W.W., Strydom C.A., Bartie N. Thermal analysis of commercial inorganic flame retardants. SA J Chem Eng. 1997. Vol. 41. P.41-51.
38. Wensing M., Uhde E., Salthammer T. Plastics additives in the indoor environment—flame retardants and plasticizers // Science of The Total Environment. 2005. Vol. 339. P. 19–40.
39. Troitzsch J. Fundamentals: flame retardant plastics. In: Plastics flammability handbook: principles, regulation, testing and approval. Munich, Germany: Hanser Publishers/Hanser Gardner Publications Inc.; 2004. P. 134-48.
40. Morgan A. B., Wilkie C. A. Flame Retardant Polymer Nanocomposites. A John Wiley & Sons, Inc., Publication. 2007. P. 191- 193
41. Morgan A. B., Gilman J. W. An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions // Fire and Materials. 2013. Vol. 37. P. 259–279.
42. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M., Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009. Vol. 63. P. 100–125.
43. Mack A. G. Flame retardants, halogenated. In: Seidel A, editor. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc. 2004. Vol. 11. P. 454-483.

44. Chanda M., Roy S. K. *Plastics fundamentals, properties, and testing* / Boca Raton: CRC Press, 2009.
45. Hatanaka L. C., Sachdeva S., Wang Q., Cheng Z. Department Thermal degradation and flammability of nanocomposites composed of silica cross-linked to poly(methyl methacrylate) // *Plastics, Rubber and Composites*. 2016. Vol. 45. P. 375–381.
46. Gann R. G., Gilman J. W. *Flame Retardants: An Overview*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003. Vol. 11. P. 448-454.
47. Costa L. G., Giordano G. Developmental neurotoxicity of polybrominated diphenylether (PBDE) flame retardants // *NeuroToxicology*. 2007. Vol. 28. P. 1047–1067.
48. Reistad T., Mariussen E., Ring A., Fonnum F. In vitro toxicity of tetrabromobisphenol A on cerebellar granule cells: cell death, free radical formation, calcium influx and extracellular glutamate // *Toxicological Sciences*. 2006. Vol. 96. P. 268–278.
49. Aznar-Aleman O., Aminot Y., Vilà-Cano J., Köck-Schulmeyer M. Halogenated and organophosphorus flame retardants in European aquaculture samples // *Science of The Total Environment*. 2018. Vol. 612. P. 492–500.
50. Shaw S. D., Blum A., Weber R., Kannan K., Rich D., Lucas D. Halogenated flame retardants: do the fire safety benefits justify the risks // *Reviews on Environmental Health*. 2010. Vol. 25. P. 261-305.
51. Talsness C. E. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: A flame-retardant additive in several consumer products // *Environmental Research*. 2008. Vol. 108. P. 158–167.
52. Green J. A review of phosphorus containing flame retardants // *Journal of Fire Sciences*. 1996. Vol.14. P. 353–366.
53. Morgan A. B. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems // *Polymers for Advanced Technologies*. 2006. Vol. 17. P. 206–217.

54. Kiliaris P., Papaspyrides C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy // *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35. P. 902–958.
55. Wazarkar K., Kathalewar M., Sabnis A. Flammability behavior of unsaturated polyesters modified with novel phosphorous containing flame retardants // *Polymer Composites*. 2017. Vol. 38. P. 1483–1491.
56. Schmitt E. Phosphorus-based flame retardants for thermoplastics // *Plastics, Additives and Compounding*. 2007. Vol. 9. P. 26–30.
57. Green J. Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review // *Journal of Fire Sciences*. 1996. Vol. 14. P. 426–442.
58. Babushok V., Tsang W. Inhibitor rankings for alkane combustion // *Combustion and Flame*. 2000. Vol. 123. P. 488–506.
59. Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development // *Materials*. 2010. Vol. 3. P. 4710–4745.
60. Weil E. D., Levchik S. V. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Polyolefins // *Journal of Fire Sciences*. 2008. Vol. 26. P. 5–43.
61. ICL-IP starts up second production facility for new polymeric flame retardant // *Additives for Polymers*. 2014. Vol. 2014. P. 5–6.
62. Davis J., Huggard M. The technology of halogen-free flame retardant phosphorus additives for polymeric systems // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 1996. Vol. 2. P. 69–75.
63. Levchik S. V., Weil E. D. A Review of Recent Progress in Phosphorus-based Flame Retardants // *Journal of Fire Sciences*. 2006. Vol. 24. P. 345–364.
64. Veen I., Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis // *Chemosphere*. 2012. Vol. 88. P. 1119–1153.
65. Weil E. D., Levchik S. V. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Polyolefins // *Journal of Fire Sciences*. 2008. Vol. 26. P. 5–43.

66. Sundarrajan S., Cishore K., Ganesh K. A new polymeric flame retardant additive for vinyl polymers // *Indian J. Chem. A.* 2001. Vol. 40. P. 41-45.
67. Hörold S. Phosphorus flame retardants in thermoset resins // *Polymer Degradation and Stability.* 1999. Vol. 64. P. 427–431.
68. Плотникова Г. В., Егоров А.Н., Халиуллин А.К., Малышева С.Ф., Шайхудинова С.И. Исследование огнестойкости ПВХ-пластизолой с фосфорсодержащими добавками // *Пластические массы.* 2002. № 11. С. 25 – 26.
69. Lomakin S. M., Zajkov G. E. Ecological aspects of polymer flame retardancy / Norwich, NY: Knovel, 2007. P. 12-20.
70. Levchik S. V., Weil E. D. New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams: Flame retardancy of styrene thermoplastics and foams // *Polymer International.* 2008. Vol. 57. P. 431–448.
71. Qian L., Chen Y., Wang W. Recent advances in application of phosphazenes for flame retardant polymer materials // *Scientia Sinica Chimica.* 2016. Vol. 46. P. 723–731.
72. Zhang S., Horrocks A. R. A review of flame retardant polypropylene fibres // *Progress in Polymer Science.* 2003. Vol. 28. P. 1517–1538.
73. Crews G. M., Ripperger W., Kersebohm D. B., Seeholzer J. Melamine and guanamines. In: Gerhartz W, editor. *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry/* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag; 2002. P. 1-18.
74. Levchik S. V., Balabanovich A. I., Levchik G. F., Costa L. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6 // *Fire Mater.* 1997. Vol. 21. P. 75-83.
75. Gijnsman P. Steenbakkers R., Fürst C., Kersjes J. Differences in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66 // *Polymer Degradation and Stability.* 2002. Vol. 78. P. 219–224.

76. Weil E. D., Levchik S. Current Practice and Recent Commercial Developments in Flame Retardancy of Polyamides // *Journal of Fire Sciences*. 2004. Vol. 22. P. 251–264.
77. Kiliaris P., Papaspyrides C. D., Pfaendner R. Polyamide 6 Filled with Melamine Cyanurate and Layered Silicates: Evaluation of Flame Retardancy and Physical Properties // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2008. Vol. 293. P. 740–751.
78. Schreiber H., Saur W. New fire retardant halogenfree polymers // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. 1993. Vol. 74. P. 165–171.
79. Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Rochery M. Recent Advances for Intumescent Polymers // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2004. Vol. 289. P. 499–511.
80. Хархуш А. А., Юртов Е. В, Бахарева Н. И. Стратегии антипиренов и эффект физического барьера наночастиц для улучшения тепловых характеристик полимера // *Химическая технология*. 2021. № 3. С. 98–108.
81. Duquesne S., Jimenez M., Bourbigot S. Fire retardancy and fire protection of materials using intumescent coatings e a versatile solution? In: Hull TR, Kandola BK, editors. *Fire retardancy of polymers new strategies and mechanisms*. Cambridge, UK: RSC Publishing. 2009. P. 240-254.
82. Zhang R. C., Hong S. M., Koo C. M. Flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 with melamine polyphosphate and ionic liquid surfactant-treated montmorillonite // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. Vol. 131. P. 8-1.
83. Bourbigot S., Le Bras M., Tremillon J. M., Breant P., Delobel R. Zeolites: new synergistic agents for intumescent thermoplastic formulations-criteria for the choice of the zeolite // *Fire Mater*. 1996. Vol. 20. P. 145-158.
84. Levchik S. V., Levchik G. F., Camino G., Costa L., Lesnikovich A. Mechanism of Action of Phosphorus-Based Flame Retardants in Nylon 6. II. Ammonium Polyphosphate/Talc // *Journal of Fire Sciences*. 1995. Vol. 13. P. 43–58.

85. Marosi G., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. Intumescent flame retardant systems of modified rheology // *Polym Degrad Stab.* 2002. Vol. 77. P. 243-247.
86. Weil E. D. Fire-protective and flame-retardant coatings - a state-of-the-art review // *J Fire Sci.* 2001. Vol. 29. P. 259-296.
87. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия. 1980. С. 274.
88. Серцова А. А. Разработка наноструктурированных составов для повышения огнестойких свойств полимерных материалов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2012. 141с.
89. Atkinson P. A., Haines P. J., Skinne G. A. Inorganic tin compounds as flame Retardants and smoke suppressants for polyester thermosets // *Thermochemica Acta.* 2000. Vol. 360. P. 29–40.
90. Costa L., Goberti P., Paganetto G., Camino G., Sgarzi P. Thermal behaviour of Chlorine-antimony fire-retardant systems // *Polymer Degradation and Stability.* 1990. Vol. 30. P. 13–28.
91. Camino G., Maffezzoli A., Braglia M. De Lazzaro M., Zammarano M. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer // *Polymer Degradation and Stability.* 2001. Vol. 74. P. 457–464.
92. Gu L., Cmse C., Zhang T., Zhu K., Tang D., Wu K. Effect of Various Metal Hydroxide Flame Retardants on the Rheological Properties of Asphalt Binder // *Materials Science.* 2019. Vol. 25. P. 348–355.
93. Hornsby P.R. The Application of Magnesium Hydroxide as a Fire Retardant and Smoke-suppressing Additive for Polymers // *Fire and Materials.* 1994. Vol. 18. P. 269-276.
94. Wang C., Wang Y., Han Z. Enhanced flame retardancy of polyethylene/magnesium hydroxide with polycarbosilane // *Scientific Reports.* 2018. Vol. 8. P. 1-10.

95. Hirschler M. M. Reduction of smoke formation from and flammability of thermoplastic polymers by metal oxides // *Polymer*. 1984. Vol. 25. P. 405-411.
96. Rotheron R. N. Effects of particulate fillers on flame retardant properties of composites. In: Rotheron RN, editor. *Particulate filled polymer composites*. Shrewsbury, England: Rapra Technology Ltd; 2003. P. 263-302.
97. Papazoglou E. S. Flame retardants for plastics. In: Harper CA, editor. *Handbook of building materials for fire protection*. Ohio, USA: McGraw-Hill. 2003. P. 4.1-4.8.
98. Hornsby P. R, Rotheron R. N. Fire retardant fillers for polymers. In: Le Bras M, Wilkie CA, Bourbigot S, Duquesne S, Jama C, editors. *Fire retardancy of polymers: new applications of mineral fillers*. London, UK: Royal Society of Chemistry. 2005. P. 19-41.
99. Zhou R., Ming Z., He J., Ding Y., Jiang J. Effect of Magnesium Hydroxide and Aluminum Hydroxide on the Thermal Stability, Latent Heat and Flammability Properties of Paraffin/HDPE Phase Change Blends // *Polymers*. 2020. Vol. 12. P. 180.
100. Yang Y., Shi X., Zhao R. Flame retardancy behavior of zinc borate // *J Fire Sci*. 1999. Vol. 17. P. 355-361.
101. Shen K. K., O'Connor R. Flame retardants: borates. In: Pritchard G, editor. *Plastics additives, an A-Z reference*. London, UK: Chapman and Hall. 1998. P. 268-276.
102. Kochesfahani S., Jouffret F., Shen K. K. Zinc borates as multifunctional polymer additives // *Polym Adv Technol*. 2008. Vol. 19. P. 469-474.
103. Durin-France, Ferry L., Lopez Cuesta J., Crespy A. Magnesium hydroxide/zinc borate/talc compositions as flame-retardants in EVA copolymer // *Polymer International*. 2000. Vol. 49. P. 1101-1105.
104. Samyn F., Bourbigot S., Duquesne S., Delobel R. Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate // *Thermochimica Acta*. 2007. Vol. 456. P. 134-144.

105. Giudice C. A., Benlitez J. C. Zinc borates as flame-retardant pigments in chlorine-containing coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2001. V. 42. P. 82–88.
106. Yıldız B. M., Seydibeyoğlu O., Güner F. S. Polyurethane-zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94. P. 1072-1075.
107. Hull T. R., Witkowski A., Hollingbery L. Fire retardant action of mineral fillers // *Polymer Degrad. Stab.* 2011. Vol. 96. P. 1462-1469.
108. Yi D., Yang R., Wilkie C.A. Full scale nanocomposites: Clay in fire retardant and polymer // *Polymer Degrad. Stab.* 2014. Vol. 105. P. 31-41.
109. Lv J., Qie L., Qu B. Controlled synthesis of magnesium hydroxide nanoparticles with different morphological structures and related properties in flame retardant // *Nanotechnology*. 2004. Vol. 15. p. 1576–1581.
110. Sertsova A. A., Marakulin S. I., Yurtov E. V. Metal Compound Nanoparticles: Flame Retardants for Polymer Composites // *Russian Journal of General Chemistry*. 2017. Vol. 87. P. 1395–1402.
111. Tang H., Zhou X., Liu X. Effect of Magnesium Hydroxide on the Flame Retardant Properties of Unsaturated Polyester Resin // *Procedia Engineering*. 2013. Vol.52. P. 336 – 341.
112. Хоанг Т. Х, Серцова А.А, Хархуш А. А, Юртов Е.В. Огне- и термостойкие композиционные наноматериалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол // *Химическая Технология*. 2019. № 3. С. 121 – 127.
113. Yuezhan F., Chengen H., Yingfeng W., Xingping Z. Multi-functional interface tailoring for enhancing thermal conductivity, flame retardancy and dynamic mechanical property of epoxy/Al₂O₃ composites // *Composites Science and Technology*. 2018. Vol. 160. P.42-49.
114. Laachachi A., Leroyb E., Cocheza M., Ferriola M., Lopez Cuesta J. M. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate) // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 89. P. 344-352.

115. Guoxin L., Junfen Y., Tingshu H., Yonghua W., Guozheng L. An Investigation of the thermal degradation of the intumescent coating containing MoO_3 and Fe_2O_3 // *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202. P. 3121–3128.
116. Sertsova A. A., Subcheva E.N., Yurtov E.V. Synthesis and study of structure formation of layered double hydroxides based on Mg, Zn, Cu, and Al // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 60. P. 23-32.
117. Yuan L., Yanshan G., Qiang W., Weiran L. Synergistic effect of layered double hydroxides with other flame retardant additives for polymer nanocomposites: a critical review // *Dalton Transactions*. 2018. Vol. 47. P. 14827-14840.
118. Cui Y., Liu X., Tian Y., Ding N., Wang Z. Controllable synthesis of three kinds of zinc borates and flame retardant properties in polyurethane foam // *Colloids Surf.: A*. 2012. Vol. 414. P. 274-280.
119. Mergen A., İpek Y., Bölek H., Öksüz M. Production of nano zinc borate ($4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) and its effect on PVC // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 2001-2005.
120. Baltacı B., Çaka G.Ö., Bayram G., Eroğlu I., Özkar S. Surfactant modified zinc borate synthesis and its effect on the properties of PET // *Powder Technol.* 2013. Vol. 244. P. 38-44.
121. Gao P., Zhang Y. Synthesis and Characterization of Zinc Borate Nanowhiskers and Their Inflammation Retarding Effect in Polystyrene // *Journal of Nanomaterials*. 2015. P. 1-6.
122. Lopez-Cuesta J. M. Flame-retardant polymer nanocomposites. *Advances in Polymer Nanocomposites: Type and Application*. Gao, F. Cambridge, UK, Woodhead Publishing in Material: 2012. P. 540-564.
123. Ahmed L., Zhang B., Hatanaka L. C., Mannan M. S. Application of polymer nanocomposites in the flame retardancy study // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2018. Vol. 55. P. 381-391.

124. Castrovinci A., Camino G. Fire-Retardant Mechanisms in Polymer Nano-Composite Materials. Multifunctional Barriers for Flexible Structure. Springer Berlin Heidelberg. 2007. Vol. 97. P. 87-108.
125. Li S., Long B., Wang Z., Tian Y., Zheng Y., Zhang Q. J. Synthesis of hydrophobic zinc borate nanoflakes and its effect on flame retardant properties of polyethylene // *Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. P. 957-962.
126. Witkowski A., Stec A. A., Hull T. R. The influence of metal hydroxide fire retardants and nanoclay on the thermal decomposition of EVA // *Polymer Degrad. Stab.* 2012. Vol. 97. P. 2231-2240.
127. Jiao C. M., Wang Z. Z., Ye Z., Hu Y., Fan W.C. Flame Retardation of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Using Nano Magnesium Hydroxide and Nano Hydrotalcite // *J. Fire Sci.* 2006. Vol. 24. P. 47-64.
128. Fomin D. L., Deberdeev R. Y. The Effect of Aluminium and Magnesium Hydroxides on the Properties of Plasticised Polyvinyl Chloride // *International Polymer Science and Technology.* 2018. Vol. 41. P. 47-50.
129. Sertsova A. A., Koroleva M. Y., Yurtov E. V., Pravednikova O. B., Dutikova O. S., Gal'braikh, L. S. Fire-resistant polymer nanocomposites based on metal oxides and hydroxides // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2010. Vol. 44. P.772–777.
130. Mishra S., Sonawane S. H., Singh R., Bendale A., Patil K. J. Effect of nano-Mg(OH)₂ on the mechanical and flame-retarding properties of polypropylene composites // *Polym. Sci.* 2004. Vol. 94. P. 116-122.
131. Si M., Feng J., Hao J., Xu L., Du J. Synergistic flame retardant effects and mechanisms of nano-Sb₂O₃ in combination with aluminum phosphinate in poly(ethylene terephthalate) // *Polymer Degrad. Stab.* 2014. Vol. 100. P. 70-78.
132. Gallo E., Scharrel B., Acierno D., Russo P. Flame retardant biocomposites: Synergism between phosphinate and nanometric metal oxides // *Eur. Polym. J.* 2011. Vol. 47. p. 1390-1401.

133. Трифонов С.А, Малыгин А.А., Дьякова А.К., Лопез-Квеста Ж.-М. Синозеро Н. Термостабильность полимерных композиций модифицированным оксидом алюминия // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. 52, № 1. С. 42-47.
134. Hu Y., Song L. Nanocomposites with halogen and nonintumescent phosphorus flame retardant additives, In: A.B. Morgan and C. Wilkie (Eds), Flame Retardant Polymer Nanocomposites, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2007, P. 191-102.
135. Laachachi M. A., Cochez E., Leroy M., Ferriol J., Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates // Polym. Degrad. Stabil. 2007. Vol. 92. P. 61-70.
136. Iliu G., Drehe M. Grafted 2-chloroethylphosphonic acid on inorganic supports used as flame retardant for unsaturated polyester resins // Fire Mater. 2010 Vol. 34. P. 271-283.
137. Doğan M., Bayramlı E. The flame retardant effect of aluminum phosphinate in combination with zinc borate, borophosphate, and nanoclay in polyamide-6 // Fire and Materials. 2014. Vol. 38. P. 92–99.
138. Bourbigot S., Samyn F., Turf T., Duquesne S. Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants // Polymer Degradation and Stability. 2010. Vol. 95. P. 320–326.
139. Cinausero N., Azema N., Lopez-Cuesta J., Cochez, M., Ferriol M. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene // Polymer Degradation and Stability. 2011. Vol. 96. P. 1445-1454.
140. Nazare S., Kandola B. K., Horrocks A. R. Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays // Polymer Advanced and Technology. 2006. Vol. 17. P.294–303.
141. Laoutid F., Ferry L., Lopez-Cuesta J.M., Crespy A. Flame-retardant action of red phosphorus/magnesium oxide and red phosphorus/iron oxide compositions in

- recycled PET // *Fire and Materials: An International Journal*. 2006. Vol. 30. P. 343-358.
142. Laachachi A., Cochez M., Leroy E., Gaudon P., Ferriol M., Lopez Cuesta J. M. Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA // *Polym. Adv. Technol*, 2006. Vol. 17, P.327–334.
143. Jiao C., Zhuo J., Chen X. Synergistic effects of zinc oxide in intumescent flame retardant silicone rubber composites // *Plastics, Rubber and Composites*. 2013. Vol. 42. P.374-378.
144. Ulrike B., Bernhard S., Mario A. Fichera, C. J. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6 // *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Vol. 92. P. 528-545.
145. Zhi-sheng X., Long Y., Lei C. Synergistic Flame Retardant Effects between Aluminum Hydroxide and Halogen-Free Flame Retardants in High Density Polyethylene Composites // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 135. P. 631 – 636.
146. Ming-Jun C., Xu W., Xin-Lei L., Xing-Y. L., Liu Z., Hui-Zhen W. Zhi-Guo L. The synergistic effect of cuprous oxide on an intumescent flame-retardant epoxy resin system // *RSC Advances*. 2017. Vol.7. P. 619–628.
147. Ming-Jun C., Yi-Cheng L., Xiao-Ning W., Liu Z., Qiang-Lin L., Zhi-Guo L. Influence of Cuprous Oxide on Enhancing the Flame Retardancy and Smoke Suppression of Epoxy Resins Containing Microencapsulated Ammonium Polyphosphate // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol.54. P. 705–713.
148. Bin L. An investigation of the smoke suppression and the thermal degradation in the smouldering mode of poly (vinyl chloride) containing a combination of cuprous oxide and molybdenum trioxide // *Polymer Degradation and Stability*. 2001. Vol. 74. P. 195–199.
149. Xin Z., Weiwei Z., Gaofeng Z., Jianxin D., Wenchao Z., Rongjie Y., The Effect of Different Smoke Suppressants with APP for Enhancing the Flame Retardancy

- and Smoke Suppression on Vinyl Ester Resin // Polymer Engineering and Science. 2020. Vol. 60. P. 314–322.
150. Bernardi M., Cava S., Paiva-Santos C., Leite E. R., Paskocimas C. A., Longo E. Comparison of blue pigments prepared by two different methods // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. Vol. 22. P. 2911–2919.
151. Lan F., Wang X., Xu X. Preparation and characterization of SnO₂ catalysts for CO and CH₄ oxidation // React.Kinet. Mech. Catal. 2012. Vol. 106. P. 113- 125.
152. Morazzoni F., Canevali C., Chiodini N., Mari C., Ruffo R., Scotti R., Armelao L., Tondello E., Depero L., Bontempi E. Surface reactivity of nanostructured tin oxide and Ptdoped tin oxide as studied by EPR and XPS spectroscopies // Mater. Sci. Eng. 2001. Vol. 15. P. 167–169.
153. Zhang J., Colbow K. Silver Diffusion and pattern formation on polycrystalline tin oxide films // Journal of Applied Physics. 1992. Vol. 71. P. 2238-2242.
154. Messad A., Bruneaux J., Cachet H., Froment M. Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopants on the structural and electrical properties of sprayed SnO₂ films // J. Mater. Sci. 1994. Vol. 29. P. 5095-5103.
155. Kim H., Pique A. Transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films grown by pulsed-laser deposition // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 218-220.
156. Kim K. S., Yoon S.Y., Lee W. J., Kim K. H. Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition // Surf. Coat. Technol. 2001. Vol. 138. P 229-236.
157. Zhong L. S., Hu J. S., Liang H. P, Cao A. M., Song W. G., Wan L. J. Self-Assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment // Advanced Materials. 2006. Vol. 18. P. 2426- 2431.
158. Lassoued A., Lassoued M. S., Dkhil B., Gadri A., Ammar S. Structural, optical and morphological characterization of Cu-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized through coprecipitation technique // Journal of Molecular Structure. 2017. Vol. 1148. P. 276-281.

159. Al-Saadi T. M., Hussein B. H., Hasan A. B., Shehab A. A. Study the Structural and Optical Properties of Cr doped SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method // *Energy Procedia*. 2019. Vol. 157. P. 457- 465.
160. Tian Z. M., Yuan S. L., He J. H., Li P., Zhang S. Q., Wang C. H., Wang Y. Q., Yin S. Y., Liu L. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 466. P. 26-30.
161. Fawaz J., Mittal V. Synthesis of polymer nanocomposites: review of various techniques // *Synthesis techniques for polymer nanocomposites*, 1st edn. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Germany. 2015. P. 1-30.
162. Cornell R. M., Giovanoli R. Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite // *Clays and Clay Minerals*. 1985. Vol. 33. P. 424–432.
163. Schwertmann U., Friedl J., Stanjek H. From Fe (III) ions to ferrihydrite and then to hematite // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999. Vol. 209. P. 215–223.
164. Kandori K., Ohnishi S., Fukusumi M., Morisada Y. Effects of anions on the morphology and structure of hematite particles produced from forced hydrolysis of Fe(NO₃)₃-HNO₃ // *Colloids Surf.* 2008. Vol. 331. P. 232–238.
165. Nyirő-Kósa I., Rečnik A., Pósfai M. Novel methods for the synthesis of magnetite nanoparticles with special morphologies and textured assemblages // *Journal of Nanoparticle Research*. 2012. Vol.14. P.1150-1159.
166. Ming M., Yu Z., Zhirui G., Ning G. Facile synthesis of ultrathin magnetic iron oxide nanoplates by Schikorr reaction // *Nanoscale Research Letters*. 2013. Vol. 8. P. 16–22.
167. Ruíz-Baltazar A., Esparza R., Rosas G., Pérez R. Effect of the Surfactant on the Growth and Oxidation of Iron Nanoparticles // *Journal of Nanomaterials*. 2015. Vol. 2015. P. 1–8.
168. Zhang. J., Zhang L. Intensive green light emission from MgO nanobelts // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 363 P. 293-297.

169. Selvamani T., Sinhamahapatra A., Bhattacharjya D., Mukhopadhyay I., Rectangular MgO microsheets with strong catalytic activity // *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol. 129. P. 853-861.
170. Yadav M. S., Singh N., Kumar A. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and activated charcoal based nanocomposite for supercapacitor electrode application // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2018. Vol. 29. P. 6853–6869
171. Soleimani H., Mirza K. B., Noorhana Y., Khodapanah L., Maziyar S., Birol M. R. Demira., Marek B. Synthesis of ZnO nanoparticles for oil–water interfacial tension reduction in enhanced oil recovery // *Applied Physics A.* 2018. Vol. 124. P. 128.
172. Chennupati J., Stephen P. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications.* San Diego, CA: Elsevier, 2006. P. 589.
173. Morkoc H., Oezguer U. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology.* Germany: N. p., 2009. P. 477.
174. Dinesh P. R., Mingrui Z., Zhenxing H., Keswani M. *Fundamentals and Applications of Sonic Technology // Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques.* 2019. Vol. 11. P. 1- 48.
175. Prucnal S., Wu J., Berencen Y., Liedke M. O., Wagner A., Liu F., Wang M., Rebohle L., Zhou S., Cai H., Skorupa W. Engineering of optical and electrical properties of ZnO by non-equilibrium thermal processing: The role of zinc interstitials and zinc vacancies // *Journal of Applied Physics.* 2017. Vol. 122. P. 1-3.
176. Christof W. *The chemistry and physics of zinc oxide surfaces // Progress in Surface Science.* 2007. Vol. 82. P. 55-120.
177. Xu H., Wang H., Zhang Y., He W., Zhu M., Wang B., Yan H. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology // *Ceramics International.* 2004. Vol. 30. P. 93-97.

178. Kanade K. G., Kale B. B., Aiyer R. C., Das B. K. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties // Mater Res Bull. 2006. Vol. 41. P. 590-600.
179. Darezereshki E., Alizadeh M., Bakhtiari F., Schaffie M., Ranjbar M. A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO₄ solutions // Appl Clay Sci. 2011. Vol. 54. P. 107-111.
180. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review // Materials. 2014. Vol. 7. P. 2833-2881.
181. Nagaraju G., Ashoka S., Chithaiah P., Tharamani C. N., Chandrappa G. T. Surfactant free hydrothermally derived ZnO nanowires, nanorods, microrods and their characterization // Mater Sci Semicond Process. 2010. Vol. 13. P. 21-28.
182. Zareie M., Gholami A., Bahrami M., Rezaei A. H., Keshavarz M. H. A Simple method for preparation of micro-sized ZnO flakes // Mater Lett. 2013. Vol. 91. P. 255-257.
183. Kale R. B. Morphological evolution of hydrothermally derived ZnO nano and microstructures // Opt-Int J Light Electron Opt. 2016. Vol. 127. P. 4621-4624.
184. Sa-nguanprang S., Phuruangrat A., Thongtem T., Thongtem S. Synthesis of ZnO Nanoparticles by Tartaric Acid Solution Combustion and Their Photocatalytic Properties // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. Vol. 65. P. 1102–1110.
185. Chen C., Liu P., Lu C. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method // Chem Eng J. 2008. Vol. 144. P.509–513.
186. Hong R., Pan T., Qian J., Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles // Chem. Eng. J. 2006. Vol. 119. P. 71–81.
187. Fallah M. H., Fallah S. A., Zanjanchi M. A. Synthesis and Characterization of Nano-sized Zinc Oxide Coating on Cellulosic Fibers: Photoactivity and Flame-retardancy Study // Chinese Journal of Chemistry. 2011. Vol. 6 P. 1239–1245.
188. El-Hady M. M. Farouk A., Sharaf S. Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids // Carbohydrate Polymers. 2013. Vol 1. P. 400–406.

189. Mitra A., Jana D., De G., Facile synthesis of hexagonally ordered mesoporous aluminum oxide thin films with high catalytic activity // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2012. Vol. 158. P. 187–194.
190. Badoga S., Sharma R. V., Dalai A. K., Adjaye J. Synthesis and characterization of mesoporous aluminas with different pore sizes: Application in NiMo supported catalyst for hydrotreating of heavy gas oil // *Appl. Catal. A: General.* 2015. Vol. 489. P. 86-97.
191. Masuda T., Asoh H., Haraguchi S., Ono S., Fabrication and characterization of single phase alpha-alumina membranes with tunable pore diameters // *Materials.* 2015. Vol. 8. P. 1350-1368.
192. Aramesh M., Tong W., Fox K., Turnley A., Seo D.H., Praver S., Ostrikov K. Nanocarbon-Coated Porous Anodic Alumina for Bionic Devices // *Materials.* 2015. Vol. 8. P.4992-5006.
193. Gilman J.W. Flame Retardant Mechanism of Polymer–Clay Nanocomposites, In: A.B. Morgan and C. Wilkie (Eds), *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2007, P. 67.
194. Seghar S., Azem S., Hocine A. N., Effects of clay nanoparticles on the mechanical and physical properties of unsaturated polyester // *Advanced Science Letters.* 2011. Vol. 4. P. 3424–3430.
195. Chang M. K., Wei H. L., Wu K. S. The strength and thermal stability of low-density polyethylene grafted maleic anhydride/montmorillonite nanocomposites// *Advanced Science Letters.* 2012. Vol. 13 P. 240-244.
196. Kashiwagi T., *Progress in Flammability Studies of Nanocomposites with New Types of Nanoparticles* / John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2007, 285 p.
197. Dubey S. P., Dwivedi A. D., Sillanpaa M., Lee H., Lee C. Adsorption of As (V) by boehmite and alumina of different morphologies prepared under hydrothermal conditions // *Chemosphere.* 2017. Vol. 169 P. 99 -106.

198. Khobragade M.U., Pal A., Investigation on the adsorption of Mn (II) on surfactant-modified alumina: Batch and column studies // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014. Vol. 2. P. 2295–2305.
199. Bhargavi R. J., Maheshwari U., Gupta S.. Synthesis and use of alumina nanoparticles as an adsorbent for the removal of Zn(II) and CBG dye from wastewater // *Journal of Environmental Chemical*. 2015. Vol. 6. P. 31-41.
200. Shen J., Li Z., Wu Y., Zhang B., Li F. Dendrimer-based preparation of mesoporous alumina nanofibers by electrospinning and their application in dye adsorption // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 264 P. 48–55.
201. Vesting A., Heinz E., Helmreich B., Wichern M. Removal of hydrocarbons from synthetic road run off through adsorptive filters // *Water Science and Technology*. 2015. Vol. 72. P. 802–809.
202. Zhao B., Ji Y.X., Wang F.H., Lei H., Gu Z.Z. Adsorption of tetracycline onto alumina: experimental research and molecular dynamics simulation // *Desalination and Water Treatment*. 2016. Vol. 57. P. 5174-5182.
203. Ribeiro M. C., , Nóvoa P. R. O., Sousa S.P. B., Ferreira A. J. M. Fire reaction and mechanical performance analyses of polymer concrete materials with micro and nano alumina particles // *Restoration of Buildings and Monuments*. 2013. Vol. 19. P. 195-202.
204. Pereira C. M. C., Herrero M., Labajos F., Rives V. Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94. P. 939–946.
205. Tibiletti L., Longuet C., Ferry L., Coutelen P., Mas A., Robin J. J, Lopez-Cuesta J. M. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. Vol. 96 P. 67-75.
206. Laachachi A., Ferriol M., Cochez M., Cuesta J-ML, Ruch D. A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94. P. 1373.

207. Laachachi A., Cochez M., Leroy E., Gaudon P., Ferriol M., Cuesta J-ML. Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles and APP on the thermal stability and flame retardance of PMMA // *Polymers for Advanced Technologies*. 2006. Vol. 17. P. 327-334.
208. Moreira D. C., Sphaier L. A., Reis J. M. L., Nunes L. C. S. Experimental investigation of heat conduction in polyester-Al₂O₃ and polyester-CuO nanocomposites // *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2011. Vol. 35. P. 1458–1462.
209. Tabesh S., Davar F., Loghman-Estarki M. R. Preparation of γ -Al₂O₃ nanoparticles using modified sol-gel method and its use for the adsorption of lead and cadmium ions // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 730. P. 441–449.
210. Ansari M. A., Khan H. M., Alzohairy M. A., Jalal M., Ali S. G., Pal R., Musarrat J. Green synthesis of Al₂O₃ nanoparticles and their bactericidal potential against clinical isolates of multi-drug resistant *Pseudomonas aeruginosa* // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2014. Vol. 31. P. 153–164.
211. Сейткасымова А. А. Исследование огнестойкости композиционных наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с наночастицами Al₂O₃ и полифосфатом меламина. Магистерская диссертации. 2020. 97 с.
212. Xiu F., Li W. Morphologically controlled synthesis of mesoporous alumina using sodium lauroyl glutamate surfactant // *Materials Letters*. 2010. Vol. 64. P. 1858–1860.
213. Cai W., Hu Y., Yu J., Wang W., Zhou J., Jaroniec M. Template-free synthesis of hierarchical g-Al₂O₃ nanostructures and their adsorption affinity toward phenol and CO₂ // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 7066–7073.
214. Wang Y. J., Lee C. X., Wang Z. H. Preparation of nano alumina particles by ultrasonic chemical precipitation method // *Journal of Beijing chemical industry*. 2002 Vol. 29. P. 37–43.

215. Chang Y. F., Ning G. L., Lin Y. Application of a new type of temperature resistant surface active agent in the preparation of spherical alumina nano powder // *Journal of Inorganic Materials*. 2018. Vol. 33. P. 550.
216. Bhattacharya I. N., Gochhayat P. K., Mukherjee P.S. Thermal decomposition of precipitated low bulk density basic aluminium sulfate // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 88. P. 32–40.
217. Feng Y., Hu J., Xue Y., He C., Zhou X., Xie X. Simultaneous improvement in the flame resistance and thermal conductivity of epoxy/ Al_2O_3 composites by incorporating polymeric flame retardant-functionalized graphene // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Vol. 5. P. 13544–13556.
218. Mallakpour S., Dinari M. Enhancement in thermal properties of poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with Al_2O_3 nanoparticles // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012 Vol. 32. P. 217–224.
219. Ribeiro M. C. S., Sousa, S. P. B., Nóvoa, P. R. An Investigation on Fire and Flexural Mechanical Behaviors of Nano and Micro Polyester Composites Filled with SiO_2 and Al_2O_3 Particles // *Materials Today: Proceedings*. 2015. Vol. 2. P. 8–19.
220. Sachin S. S., Ashok D. B., Chandrashekar M. M. Synthesis of Cuprous Oxide (Cu_2O) Nanoparticles – a Review // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8. P. 01035-1-0103-5.
221. Peng X., Peiyuan S., Qing Z., Wen C., Zichao L., Qun L. A Novel Inherently Flame-Retardant Composite Based on Zinc Alginate/Nano- Cu_2O // *Polymers*. 2019. Vol. 11. P. 1575.
222. Yang A. Wang Y., Li S., Bao X., Yang R. Stepwise synthesis of cuprous oxide nanoparticles with adjustable structures and growth model // *Science China Technological Sciences*. 2014. Vol. 57. P. 2287–2294.
223. Salavati-Niasari M., Davar F. Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor // *Materials Letters*. 2009. Vol. 63. P. 441–443.

224. Manab M. Synthesis and characterization of Cu₂O nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 829. P. 154623.
225. Ghosh C. R., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications // *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112. P. 2373–2433.
226. Ye J., Van de Broek B., De Palma R. Libaers W., Clays K., Van Roy W. Surface morphology changes on silica-coated gold colloids // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. Vol. 322. P. 225–233.
227. Qi Y., Chen M., Liang S., Yang W., Zhao J. Micro-patterns of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles formed by electrostatic interactions // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 254. P. 1684–1690.
228. Lu Y., Yin Y., Li Z.-Y., Xia, Y. Synthesis and Self-Assembly of Au@SiO₂Core–Shell Colloids // *Nano Letters*. 2002. Vol. 2. P. 785–788.
229. Li T., Moon J., Morrone A. A., Mecholsky J. J., Talham D. R., Adair J. H. Preparation of Ag/SiO₂ Nanosize Composites by a Reverse Micelle and Sol–Gel Technique // *Langmuir*. 1999. Vol. 15. P. 4328–4334.
230. Kontou E., Anthoulis G. The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 105. P. 1723–1731.
231. Galedari N. A., Rahmani M., Tasbihi M. Preparation, characterization, and application of ZnO@SiO₂ core–shell structured catalyst for photocatalytic degradation of phenol // *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. Vol. 24. P. 12655–12663.
232. Li F., Huang X., Jiang Y., Liu L., Li Z. Synthesis and characterization of ZnO/SiO₂ core/shell nanocomposites and hollow SiO₂ nanostructures // *Materials Research Bulletin*. 2009. Vol. 44. P. 437–441.
233. Bahrami K., Karami Z. Core/shell structured ZnO@SiO₂-TTIP composite nanoparticles as an effective catalyst for the synthesis of 2-substituted

- benzimidazoles and benzothiazoles // Journal of Experimental Nanoscience. 2018. Vol. 13. P. 272–283.
234. Benchaabane A., Hajlaoui M. E., Hnainia N., Al-Tabbakh A., Zeinert A., Bouchriha H. Optical properties enhancement of hybrid nanocomposites thin films based on P3HT matrix and ZnO@SiO₂ core-shell nanoparticles // Optical Materials. 2020. Vol. 102. P. 109829.
235. Осипчик В. С., Горбунова И. Ю., Костромина Н. В. Полимерные композиционные материалы. Наноконпозиты. РХТУ им. Д. И. Менделеева г. Москва, 2011. 68 с.
236. Кравченко Т. П., Горбунова И. Ю., Осипчик В. С., Костягина В. А. Технология получения композитных материалов на основе армированных полимеров. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. Москва. 2013. 80 с.
237. Осипчик В. С., Костромина Н. В., Олихова Ю. В. Технология получения полимерных наноконпозитов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. Москва. 2011. 43 с.
238. Koo J. H. Polymer nanocomposites: processing, characterization and applications. NewYork, USA: McGraw-Hill Companies Inc.; 2000. P. 125-234.
239. Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2000. Vol. 28. P. 1–63.
240. Ray S. S., Okamoto M. Polymer-layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing // Progress in Polymer Science. 2003. Vol. 28. P. 1539–1641.
241. Khan W. S., Hamadneh N. N., Khan W. A. Polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties // Science and Applications of Tailored Nanostructure. 2016. P. 50- 67.
242. Fawaz J., Mittal V. Synthesis of polymer nanocomposites: review of various techniques // Synthesis techniques for polymer nanocomposites, 1st edn. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., KGaA, Germany. 2015. P. 1-30.

243. Bassyouni M., Abdel-Aziz M. H., Zoromba M. S., Abdel-hamid S. M. S., Drioli E. A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019. Vol. 73. P. 19- 46.
244. Rahman I. A., Padavettan V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review// *Journal of Nanomaterials*. 2012. Vol. 2012. P. 1–15.
245. Jitianu M., Goia D. V. Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 309. P. 78–85.
246. Singh R., Dutta S. The role of pH and nitrate concentration in the wet chemical growth of nano-rods shaped ZnO photocatalyst // *Nano-Structures and Nano-Objects*. 2019. Vol. 18. P. 100250.
247. Manab M., Monia S., Gupta, M., Ghosh, A., Toppo, M. P., Roy H. Synthesis and characterization of Cu₂O nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 829. P. 154623.
248. Sharma D., Jha R. Analysis of structural, optical and magnetic properties of Fe/Co co-doped ZnO nanocrystals // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 8488–8496.
249. Bagheri K., Razavi S. M., Ahmadi S. J., Kosari M., Abolghasemi H. Thermal resistance, tensile properties, and gamma radiation shielding performance of unsaturated polyester/nanoclay/PbO composites // *Radiation Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 146. P. 5-10.
250. Chang M. K., Lee H. C. Effects of montmorillonite and compatibilizer on the mechanical and thermal properties of dispersing intercalated PMMA nanocomposites // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2015. Vol. 67. P. 21-28.