

**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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научные руководители: **Королева Марина Юрьевна**

д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Юртов Евгений Васильевич

чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и
нанотехнологии ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: **Слепцов Владимир Владимирович**

д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Радиоэлектроника, телекомму-
никации и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «Московский авиацион-
ный институт» (национальный исследовательский университет)

Шкинев Валерий Михайлович

д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории концен-
трирования ФГБУН Института геохимии и аналитической химии
им. Д.И. Вернадского РАН,

Подорожко Елена Анатольевна

к.т.н., старший научный сотрудник Лаборатории криохимии био-
полимеров ФГБУН Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится «28» апреля 2022 г., в 10⁰⁰ часов на заседании диссертацион-
ного совета РХТУ.2.6.03 при Федеральном государственном бюджетном образовательном
учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале, ауд.443.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на офици-
альном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте университета <http://diss.muctr.ru>
Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ.2.6.03, доцент, к.х.н.



Мурадова А.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Композиционные материалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол (НПЭС) применяются во многих областях промышленности: авиационная, машиностроительная, железнодорожная. Использование данных материалов широко распространено за счет их уникальных свойств, таких как массовый промышленный выпуск, положительные механические свойства 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 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. Один 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 является разработка термостойкого нанокompозита, устойчивого к горению и не теряющего механических свойств полиэфирной смолы, а также снижение выделения токсичных газов в процессе сгорания. В данной работе были исследованы наночастицы (НЧ) следующих оксидов металлов: ZnO , Al_2O_3 , Cu_2O , $ZnO@SiO_2$ и $Al_2O_3@SiO_2$ 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.

Степень разработанности темы исследования. 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, изучение влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ): олеата натрия и лаурилсульфата 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 нанокompозиционных 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 нанокompозита 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 нанокompозиционные 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 нанокompозитов 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 нанокompозита.

Практическая значимость работы

1. Разработаны составы нанокompозитов на основе НПЭС, содержащие НЧ оксидов металлов, частицы оксидов металлов со структурой ядро-оболочка, 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-оболочка $Al_2O_3@SiO_2$, $ZnO@SiO_2$ с НЧ Cu_2O и ПФМ.
2. Синергетическое влияние НЧ оксидов металлов и ПФМ на огне- и термостойкие свойства нанокompозитов на основе НПЭС.

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, рентгенофлуоресцентный 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 индексируемых в Web of Science 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы. Охарактеризованы основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация результатов и публикации по представленной работе. Описана структура и объем диссертации.

В первой главе проведен литературный обзор, в котором описаны процессы горения и деструкции полимерных материалов, термическая стабильность полиэфирных смол, принципы снижения горючести полимерных материалов, виды антипиренов, НЧ, как замедлители горения, способы получения НЧ соединений металлов и получение композиционных наноматериалов на основе НПЭС. Особенно внимание уделено методам получения НЧ оксидов металлов и их применению для улучшения огне- и термостойких свойств полимерных композиционных материалов.

Во второй главе описаны методики синтеза НЧ ZnO, Al₂O₃, Cu₂O, ZnO@SiO₂ и Al₂O₃@SiO₂ и нанокompозитов на основе НПЭС. Приведены методы исследования и испытания свойств полученных материалов.

В третьей главе представлены результаты исследований влияния параметров синтеза на образование НЧ ZnO, Al₂O₃, Cu₂O, ZnO@SiO₂ и Al₂O₃@SiO₂, получение нанокompозитов на основе НПЭС с НЧ оксидов металлов и ПФМ. Представлены результаты исследований влияния добавок НЧ и ПФМ на огне- и термостойкость нанокompозитов на основе НПЭС. Показаны результаты исследования физико-химических и механических характеристик композиционных материалов на основе НПЭС.

Методы получения и исследования материалов

В работе НЧ ZnO, Al₂O₃, Cu₂O синтезировали методом осаждения из раствора. Оболочку из оксида кремния на НЧ ZnO и Al₂O₃ наносили по методу Штобера. Нанокompозиты на основе НПЭС получали методом химического отверждения. Исследование НЧ оксидов металлов и наноматериалов на основе НПЭС проводили с использованием комплекса современных физико-химических методов. Размер и форму НЧ оксидов металлов исследовали с помощью СЭМ JEOL JSM 6510 и ПЭМ JEOL-JEM-1011, распределение НЧ в матрице НПЭС и структуру карбонизированного остатка определяли с помощью СЭМ. Анализ состава образцов проводили на ИК-

спектрометре Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc). Термический анализ образцов композиционных материалов на основе НПЭС проводили с помощью термоанализатора NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Механические испытания композиционных наноматериалов на основе НПЭС проводили по ГОСТ 4648-2014, ГОСТ 4651-82, ГОСТ 11262-2017, скорость горения в соответствии с ГОСТ Р 57924-2017, выход карбонизированного остатка по величине коксового числа (КЧ) по ГОСТ 19932-99.

Синтез и исследование свойств наночастиц

Наночастицы ZnO сферической формы. Было проведено исследование влияния концентрации гидроксида натрия и таких ПАВ, как олеат натрия и лаурилсульфат натрия на размер и форму НЧ оксида цинка. Было изучено влияние концентрации гидроксида натрия в реакционной среде на размер и морфологию НЧ ZnO. На рисунке 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 получены НЧ, аналогичные изображенным на рисунке 1. В таблице 1 представлены данные о средних размерах частиц ZnO, синтезированных при разных концентрациях NaOH. При увеличении концентрации NaOH средний размер НЧ ZnO снижался до 44 нм.

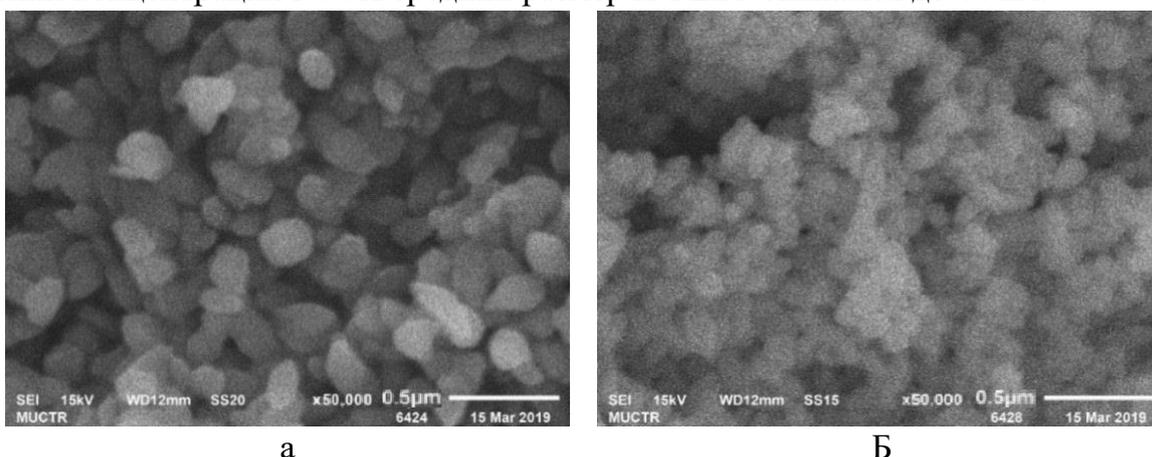


Рисунок 1 - СЭМ-изображения НЧ оксида цинка, полученных при концентрации NaOH 0,5 (а) и 1,0 М (б) в реакционной смеси.

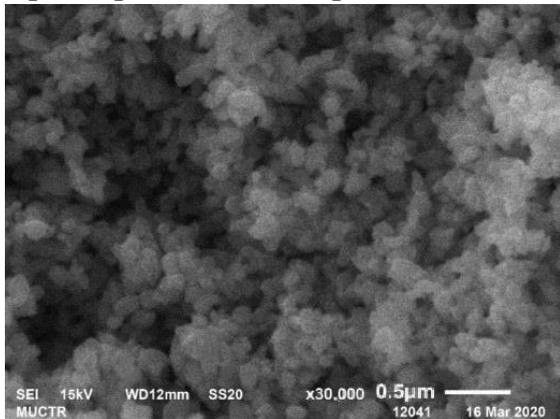
Таблица 1. Влияние концентрации NaOH на средний размер частиц ZnO

Концентрации NaOH, М	Средний размер частиц ZnO, нм
0,5	155±15
1,0	82±10
1,5	63±10
2,0	44±8

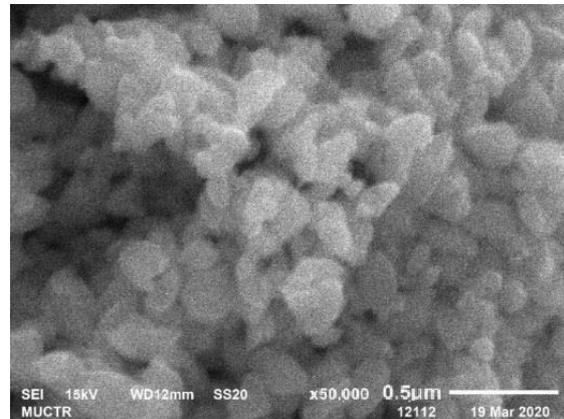
С помощью СЭМ было проведено исследование морфологии и размеров частиц ZnO, синтезированных в присутствии олеата натрия в реакционной среде (рис. 2), средние размеры приведены в таблице 2. На рисунке 3 приведено распределение по размерам НЧ оксида цинка, полученных при концентрации NaOH 0,5 М. Можно 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 0,000 и 0,015 М была близкой к сферической. При концентрации олеата натрия 0,02 М интенсивно протекала агрегация частиц, что привело к образованию сросшихся агрегатов. Поэтому для

синеза частиц ZnO надо использовать добавки олеата натрия в реакционную смесь в концентрациях менее 0,02 М. Так же с помощью СЭМ было проведено исследование морфологии и размеров частиц ZnO, синтезированных в присутствии лаурилсульфата натрия в реакционной среде.



а



б

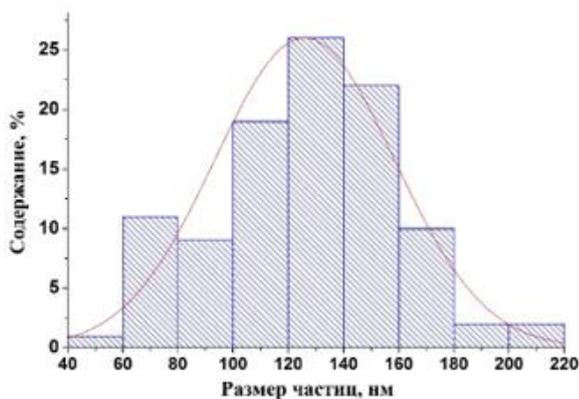
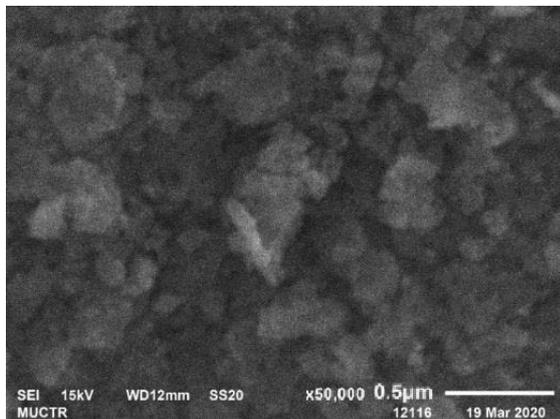


Рисунок 3 - Распределение по размерам НЧ оксида цинка, полученных при концентрации олеата натрия 0,01 М и NaOH 0,5 М.

Как видно из представленных результатов (Таблица 3), с увеличением концентрации лаурилсульфата натрия от 0,000 до 0,015 М размеры частиц ZnO уменьшились от 155 до 80 нм, их форма была близкой к сферической. При концентрации лаурил-

Рисунок 2 - СЭМ-изображения НЧ оксида цинка, полученных при концентрациях олеата натрия 0,01 (а), 0,015 (б) и 0,02 М. Концентрация NaOH - 0,5 М.

Таблица 2. Влияние концентрации олеата натрия на средний размер частиц ZnO

Концентрация олеата натрия, М	Средний размер частиц, нм
0	155±15
0,01	124±15
0,015	107±12
0,02	Сросшиеся агрегаты частиц

* Концентрация NaOH - 0,5 М

сульфата 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.

Таблица 3. Влияние концентрации лаурилсульфата натрия на средний размер частиц ZnO

Концентрация лаурилсульфата натрия, М	Средний размер частиц, нм	Форма частиц
0	155 ± 15	Сферическая
0,005	110 ± 12	Сферическая
0,01	105 ± 10	Сферическая
0,015	80 ± 10	Сферическая
0,02	Длина 257 ± 15 , диаметр 40 ± 10	Стержнеобразная

Наночастицы оксида цинка стержнеобразной формы.

Для изучения формирования НЧ оксида цинка стержнеобразной формы были получены образцы с использованием 4 М раствора нитрата цинка и 2 М раствора гидроксида натрия. С помощью СЭМ-микрофотографий были определены размеры и морфология

НЧ ZnO рисунок 4. Было выявлено, что НЧ оксида цинка были тонкие округлые и удлиненные диаметром ~ 120 нм и длиной ~ 270 нм.

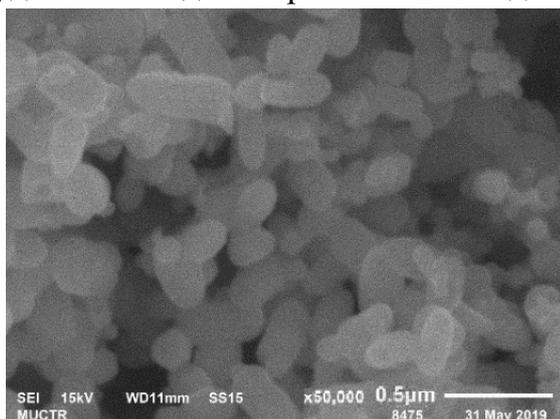


Рисунок 4 - СЭМ-изображение НЧ ZnO, синтезированных без винной кислоты.

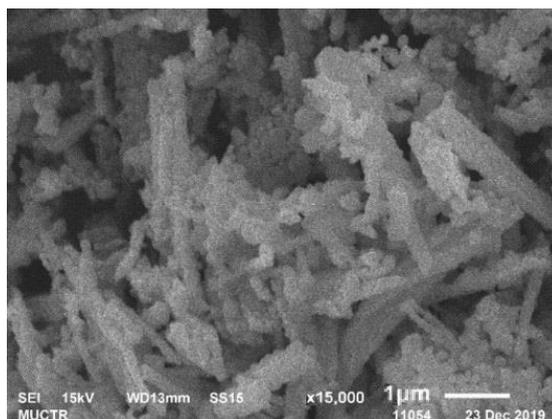


Рисунок 5 - СЭМ-изображения НЧ оксида цинка, синтезированных при концентрации винной 0,3 М.

Таблица 4. 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

В работе было проведено исследование влияния винной кислоты на формирования частиц оксида цинка стержнеобразной формы. Средние размеры частиц ZnO, синтезированных при различных концентрациях винной кислоты, приведены в таблице 4. 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 (рис. 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 (рис. 5).

Исследование влияния температуры отжига на морфологию наноразмерного порошка наночастиц оксида цинка.

Для исследования влияния температуры на морфологию частиц производилась сушка в атмосфере воздуха при температуре 60°C или отжиг при температурах 300, 500, 700 °C или 900 °C. На Рисунок 6 приведены СЭМ-изображения полученных образцов.

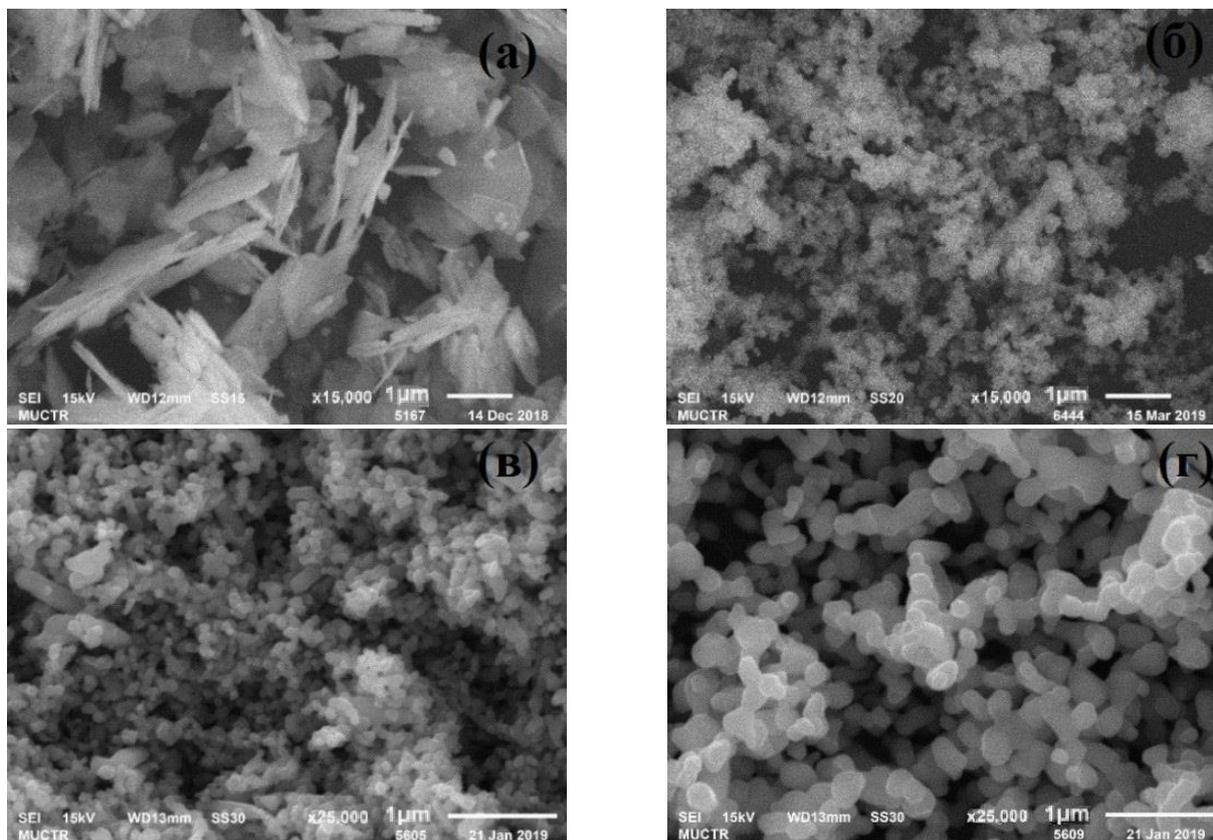


Рисунок 6 - СЭМ-изображения НЧ ZnO, полученных при температурах отжига 60°C (а), 300°C (б), 500°C (в), и 700°C (г).

Частицы оксида цинка, высушенные при 60 °C, имели стержнеобразную форму (рис. б). 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 происходило срастание НЧ ZnO. Наиболее интенсивно этот процесс протекал при температуре 700°C и выше.

Наночастицы оксида алюминия. В работе проведено исследование влияния концентрации карбоната натрия и ПАВ (олеата натрия) на размер и морфологию НЧ Al₂O₃. На рисунок 7 приведены СЭМ-изображения НЧ Al₂O₃, синтезированных при концентрации Na₂CO₃ 0,05, и 0,15 М. Средние размеры НЧ Al₂O₃, полученных при различных концентрациях Na₂CO₃, приведены в таблице 5.

Было установлено, что при концентрации Na_2CO_3 менее 0,05 М размер НЧ Al_2O_3 превышал 100 нм. 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-микротографий.

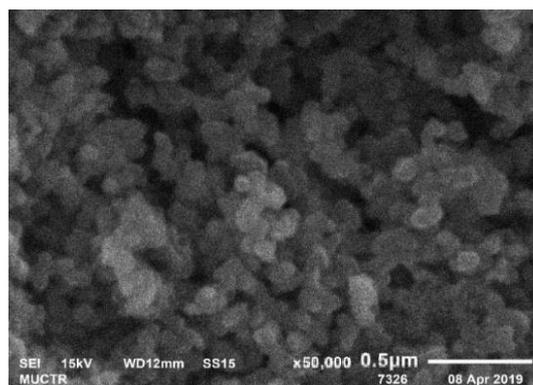
Таблица 5. Влияние рН реакционной среды на средний размер НЧ Al_2O_3

Концентрация Na_2CO_3 , М	рН	Размер частиц, нм
0,05	3,5	97 ± 10
0,07	5,0	81 ± 10
0,1	7,0	74 ± 10
0,12	8,0	52 ± 10
0,15	8,5	Сросшиеся агрегаты НЧ

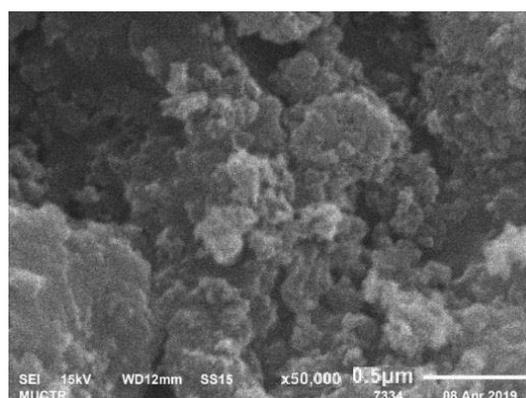
Таблица 6. Влияние концентрации олеата натрия на средний размер НЧ Al_2O_3

Концентрация олеата натрия, М	Средний размер частиц, нм
0	74 ± 10
0,003	55 ± 15
0,005	50 ± 10
0,010	40 ± 9
0,015	63 ± 10

Наночастицы Cu_2O . В работе исследовали формирование НЧ Cu_2O . На рисунке 8 приведены СЭМ-изображения и распределение по размерам НЧ Cu_2O . Средний размер НЧ Cu_2O был равен 80 ± 10 нм.



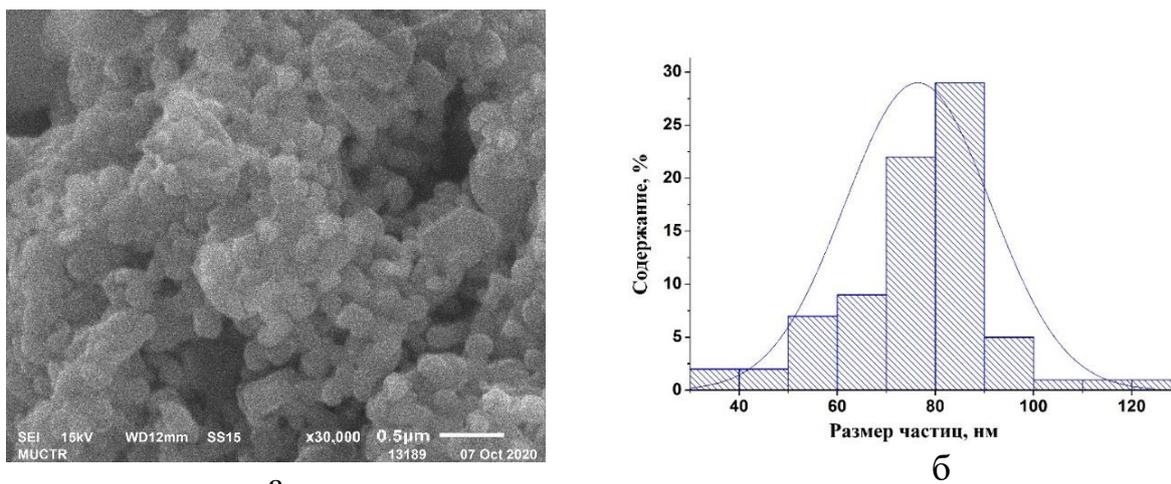
а



б

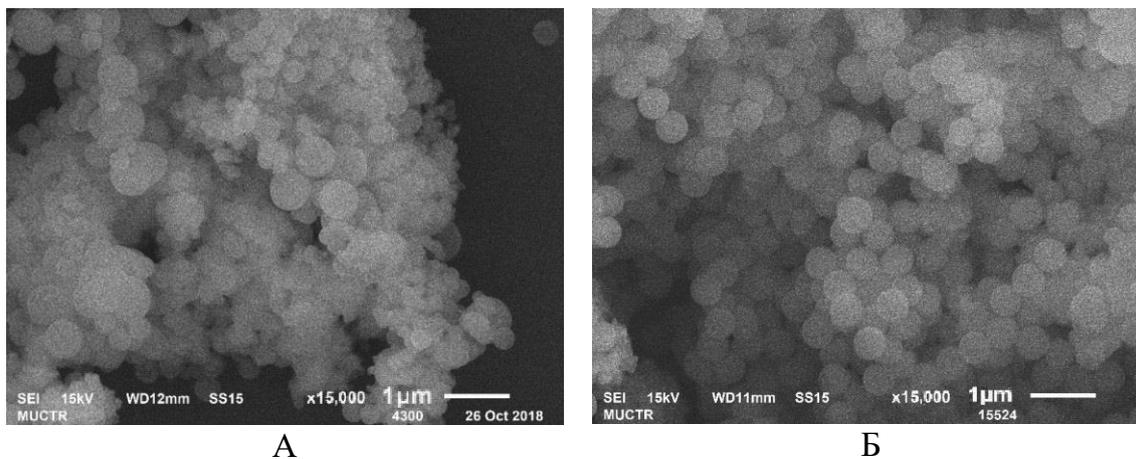
Рисунок 7 - СЭМ-изображения НЧ Al_2O_3 , синтезированных при концентрациях Na_2CO_3 0,05 (а), и 0,15М (б)

Исследование влияния ПАВ олеата натрия на морфологию и размеры НЧ оксида алюминия показало, что НЧ Al_2O_3 имели сферическую форму. При концентрациях олеата натрия 0,005 и 0,01 М происходило образование наиболее мелких НЧ с более узким распределением по размерам.



а
Рисунок 8 - СЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б) НЧ Cu_2O .

Наночастицы оксидов металлов с оболочкой из оксида кремния. Синтез НЧ ZnO@SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ проводили в две стадии. На первой стадии получали НЧ ZnO и Al_2O_3 . На второй НЧ ZnO и Al_2O_3 покрывали оболочкой из SiO_2 по методу Штобера. Полученные частицы ZnO@SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ имели сферическую форму (рис 9). Средние размеры полученных частиц ZnO@SiO_2 составляли $\sim 245 \pm 50$ нм, $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ $\sim 400 \pm 55$ нм.



А Б
Рисунок 9 - СЭМ-изображения НЧ ZnO@SiO_2 (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3@SiO_2$ (б).

Наноконпозиты с наночастицами оксидов металлов и ПФМ. Влияние наночастиц ZnO на скорость горения НПЭС. 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 на скорость горения НПЭС. На рисунке 10 приведены зависимости скорости горения наноконпозитов на основе НПЭС, содержащих НЧ ZnO сферической и стержнеобразной формы, от концентрации ПФМ. Из полученных результатов видно, что введение НЧ ZnO в состав

композиционного материала приводило к снижению скорости горения по сравнению с материалами без НЧ.

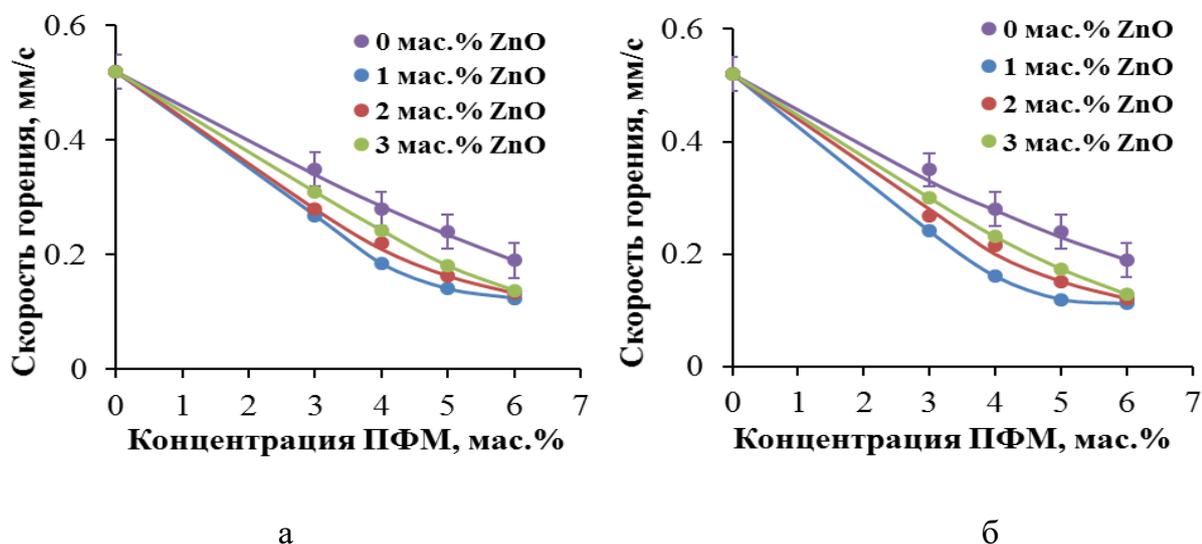


Рисунок 10 - Зависимости скорости горения композиционных материалов на основе НПЭС, содержащих НЧ ZnO сферической формы (а) и НЧ ZnO стержнеобразной формы (б) от концентрации ПФМ.

Влияние наночастиц Al_2O_3 на скорость горения НПЭС. На рисунке 11 представлены зависимости скорости горения образцов композиционного материала,

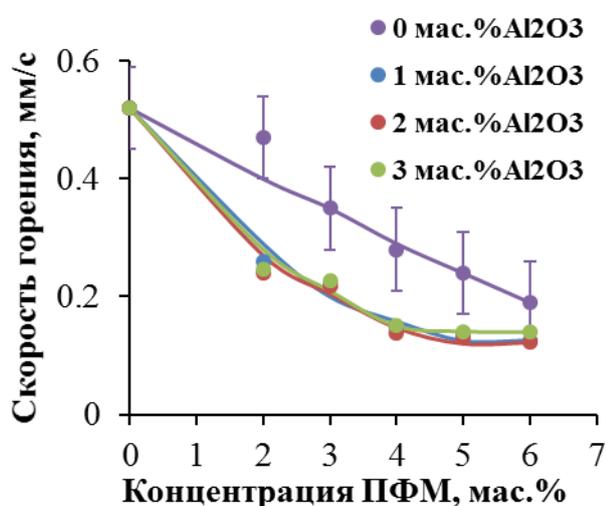


Рисунок 11 - Зависимости скорости горения композита на основе НПЭС от концентрации НЧ Al_2O_3 и ПФМ.

содержащего НЧ Al_2O_3 и ПФМ. Видно, что введение НЧ Al_2O_3 в состав композиционного материала приводило к снижению скорости горения по сравнению с материалами без НЧ.

Можно сделать вывод, что НЧ ZnO, Al_2O_3 и ПФМ по отдельности не оказывали нужного снижения скорости горения, поэтому были исследованы композиции частиц с ПФМ для достижения улучшения в огнестойкости.

Влияние композиций частиц $ZnO@SiO_2$, $Al_2O_3@SiO_2$ и Cu_2O на скорость горения НПЭС. Было проведено сравнение огнестойкости полимерных нанокомпозитов на основе НПЭС, содержащих НЧ различного состава в разных концентрациях. Концентрация ПФМ во всех образцах была равной 6 мас.%. В Таблице 7 представлены значения скорости горения образцов полимерных нанокомпозитов с частицами

ZnO@SiO₂ и Cu₂O, а также Al₂O₃@SiO₂ и Cu₂O. Можно заметить, что скорость горения образцов композитных материалов была меньше, чем скорость горения НПЭС с 6 мас.% ПФМ, не содержащей частиц. При увеличении содержания НЧ Cu₂O скорость горения снижалась до практически нулевых значений, что приводило к самозатуханию. Наиболее сильный эффект наблюдался в композитах, содержащих частицы Al₂O₃@SiO₂ и Cu₂O.

Таблица 7. Скорость горения композиционных материалов с НЧ и ПФМ

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

Было установлено, что наилучшие результаты показали образцы, содержащие 1,9 мас.% ZnO@SiO₂ и 0,1 мас.% Cu₂O, и 1,6 мас.% ZnO@SiO₂ и 0,4 мас.% Cu₂O. Они были устойчивы к возгоранию и самозатухали в течение 4 мин. Однако наилучшие результат показал образец, содержащий 1,8 мас.% Al₂O₃@SiO₂ и 0,2 мас.% Cu₂O, который в течение 1 с самозатухал.

Влияние композиций наночастиц ZnO@SiO₂ и Cu₂O с ПФМ на образование коксового остатка. В Таблице 8 приведены величины КЧ композитов на основе НПЭС, содержащих частицы ZnO@SiO₂, Cu₂O и ПФМ.

Таблица 8. КЧ композитов на основе НПЭС с частицами ZnO@SiO₂, Cu₂O и ПФМ

Тип и концентрация НЧ, мас. %	Концентрация ПФМ, мас. %	КЧ, %
НПЭС без НЧ	0	45 ±2
2% ZnO@SiO ₂	6	51±3
1,9% ZnO@SiO ₂ + 0,1% Cu ₂ O	6	52±3
1,8% ZnO@SiO ₂ + 0,2% Cu ₂ O	6	54±3
1,6% ZnO@SiO ₂ + 0,4% Cu ₂ 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 КЧ НПЭС без антипиренов. Это можно объяснить тем,

что благодаря синергетическому эффекту между компонентами формирование карбонизированного слоя было более эффективно.

Анализ термической деструкции нанокompозитных материалов на основе НПЭС. Для изучения термостабильности полимерных нанокompозитов использовались методы термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). На рисунке 12 показаны ТГА-кривые исходной НПЭС и нанокompозитных материалов на основе НПЭС. Соответствующие данные приведены в Таблице 9. 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 происходила при температуре 350–480 °С в основном из-за разрыва цепей полистирола и полиэфира в молекулах НПЭС и разложения ПФМ. Установлено, что наибольшей термической стабильностью обладали образцы композиционных материалов, содержащие 1,9 мас.% частиц $ZnO@SiO_2$, 0,1 мас.% НЧ Cu_2O , 6 мас.% ПФМ, а также образец, содержащий 2 мас.% частиц $Al_2O_3@SiO_2$, 6 мас.% ПФМ. Начальная температура деструкции таких образцов составляла 301 и 310 °С, соответственно. КЧ этих образцов также было наиболее высоким - 11,6 и 13,5%, соответственно.

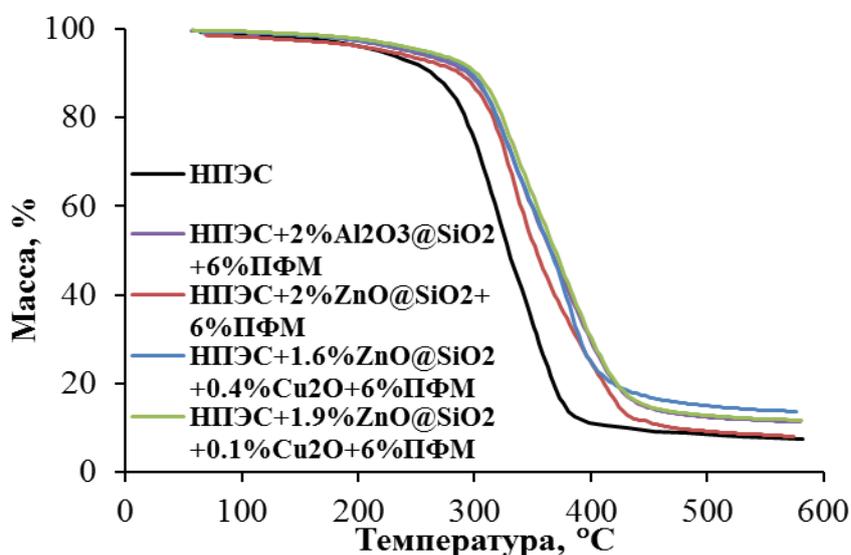
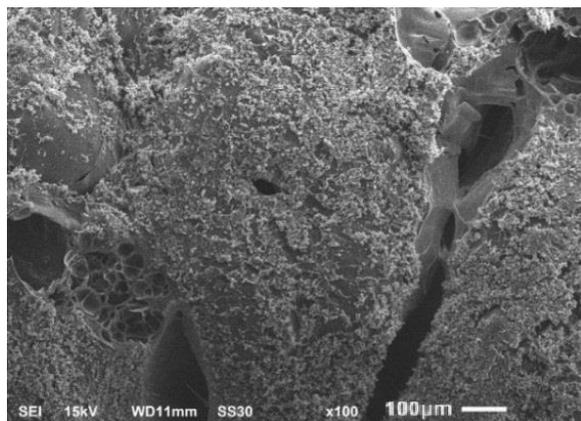


Рисунок 12 - ТГА-кривые нанокompозитов на основе НПЭС, содержащие разные виды и концентрации частицы и разные концентрации ПФМ.

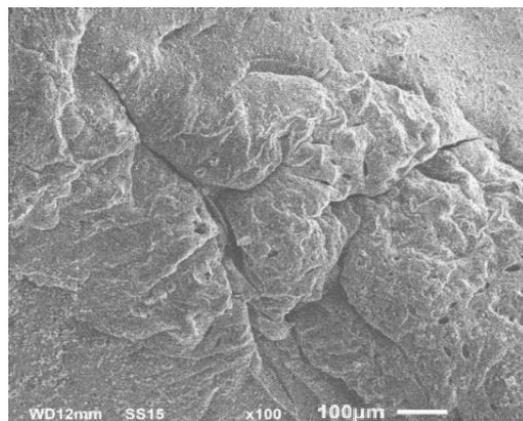
Таблица 9. Данные о термической деструкции образцов НПЭС и нанокompозитов с ПФМ

Образцы	Концентрация ПФМ, мас. %	$T_{\text{начала}}, ^\circ\text{C}$	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	КЧ % при 600°C
НПЭС	0	290 ± 15	346 ± 17	$5,3 \pm 0,3$
НПЭС-2% $\text{Al}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$	6	310 ± 15	356 ± 18	$13,5 \pm 0,7$
НПЭС-2% $\text{ZnO} @ \text{SiO}_2$	6	287 ± 14	353 ± 18	$7,8 \pm 0,4$
НПЭС-1.9% $\text{ZnO} @ \text{SiO}_2 / 0,1\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	301 ± 15	369 ± 19	$11,6 \pm 0,6$
НПЭС-1.6% $\text{ZnO} @ \text{SiO}_2 / 0,4\% \text{Cu}_2\text{O}$	6	295 ± 15	366 ± 18	$11,2 \pm 0,6$

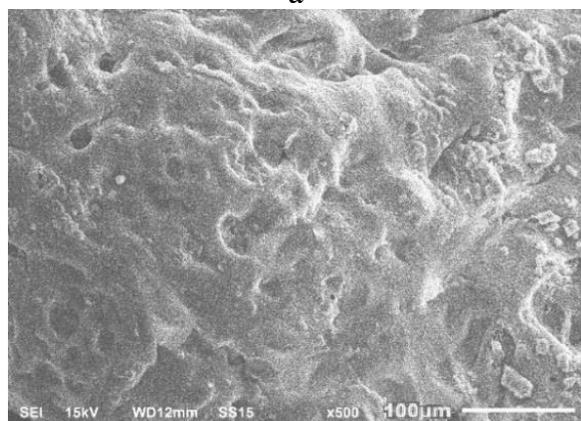
Морфология и состав карбонизированного остатка, образовавшегося при горении. Образование остатков кокса на поверхности полимера во время горения является положительным фактором, так как снижается концентрация выделяющихся горючих газов. В результате действия НЧ и вспучивающихся добавок в полимерной матрице происходит образование карбонизированного слоя на поверхности полимера, который препятствует его разложению и росту трещин. На рисунке 13 представлены СЭМ-изображения коксовых остатков образцов после нагрева до 350°C .



а



б



в

Рисунок 13 - СЭМ-изображение карбонизированного остатка НПЭС, исходная НПЭС (а), НПЭС-2% $\text{ZnO} / 6\% \text{ПФМ}$ (б), и НПЭС-2% $\text{Al}_2\text{O}_3 / 6\% \text{ПФМ}$ (в).

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. НЧ оксида катализировали 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.

Механические свойства композитных материалов на основе НПЭС с наночастицами ZnO, ZnO@SiO₂ и Cu₂O совместно с ПФМ. Были проведены механические испытания полученных образцов, включающие в себя определение предела прочности при изгибе, сжатии и растяжении. Установлено, что с увеличением концентрации ПФМ прочность на изгиб, растяжение и сжатие полимерных нанокомпозитов с частицами ZnO@SiO₂ и НЧ Cu₂O снижалась по сравнению с НПЭС без антипиренов. Однако, с другой стороны, композитные материалы с ПФМ и частицами ZnO, ZnO@SiO₂ и Cu₂O обладают более хорошими термическими свойствами, так как они самозатухают при горении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены условия синтеза частиц ZnO сферической формы размером от 155±10 нм до 35±5 нм, НЧ Al₂O₃ сферической формы - от 97±10 нм до 9,5 ± 3,0 нм, НЧ Cu₂O - 80±10 нм, наностержней ZnO диаметром ~120 нм и длиной ~270 нм.
2. Установлены условия синтеза НЧ ZnO и Al₂O₃ с оболочкой из SiO₂ со средним размером ZnO@SiO₂ - 245±49 нм и Al₂O₃@SiO₂ - 400 ±55 нм. Показано, что нанесение оболочки из оксида кремния способствует уменьшению агрегации НЧ ZnO и Al₂O₃ в полимерной матрице на основе НПЭС.
3. Сравнение влияния НЧ ZnO, Al₂O₃, частиц ZnO@SiO₂ и Al₂O₃@SiO₂ на скорость горения композитных наноматериалов на основе НПЭС показало, что при использовании частиц ZnO@SiO₂ и Al₂O₃@SiO₂ 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@SiO₂ и 0,1 мас.% НЧ Cu₂O и у образцов, содержащих в качестве антипиренов 6 мас.% ПФМ, 1,8 мас.% частиц Al₂O₃@SiO₂ и 0,2 мас.% НЧ Cu₂O, так как они самозатухали.
4. Показано, что с увеличением концентрации НЧ ZnO, Al₂O₃, ZnO@SiO₂ и Al₂O₃@SiO₂ образование коксового остатка возрастает. При включении в состав композитных материалов НЧ Cu₂O в концентрациях от 0,1 до 0,5 мас. % образование коксового остатка увеличивается, что приводит к созданию термо- и огнестой-

кого 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 нанокомпозитных материалов и более детального исследования механизма снижения горючести полимерных материалов при включении в их состав композиций наночастиц и традиционных антипиренов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. Хархуш А. А., Юртов Е. В., Бахарева Н. И. Стратегии антипиренов и эффект физического барьера наночастиц для улучшения тепловых характеристик полимера // Химическая технология. 2021. Том 22. №3. С. 98- 108.
2. Hoang Thanh Hai, Sertsova A. A., Harhoosh A. A., Yurtov E. V. Heat-and fire-resistant composite nanomaterials based on unsaturated polyester resins // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Vol. 54. P. 719–725.
3. Harhoosh A. A., Yurtov E. V. Al_2O_3 nanoparticles preparation and its application as flame retardants with melamine polyphosphate additives in composite materials based on unsaturated polyester resins // American Institute of Physics: AIP Conference Proceedings. 2021. Vol. 2372. P. 130027-1–130027-9.

В сборниках научных трудов и в тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях:

4. Хоанг Т. Х., Хархуш А. А., Серцова А. А., Маракулин С. И., Юртов Е. В. Разработка антипиренов на основе наночастиц оксида и бората цинка для повышения огне- и термостойких характеристик пластифицированного ПВХ // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2018. Т. 32. № 10 (206). С. 59-61.

5. Harhoosh Anmar Adnan., Hoang Thanh Hai., Yurtov E. V. Synthesis core-shell nanoparticles as flame retardant additives // Тез. докл. Международной конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б. А. Пурина "Экстракция и мембранные методы в разделении веществ". 2018. С. 151- 153.
6. Буй Х. Х., Хоанг В. А., Хархуш А. А., Хоанг Т. Х., Юртов Е. В. Исследование влияния нч оксида цинка на огне-и термостойкость наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2019. Т. 33. № 10 (220). С. 8-9.
7. Хархуш А. А., Сейткасымова А. А., Хоанг Х. Т., Юртов Е. В. Исследование влияния температуры на морфологию наноразмерного порошка оксида цинка // Сборник тезисов X ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. 2019. С.49.
8. Хархуш А. А., Хоанг Т. Х., Сейткасымова А. А., Юртов Е. В. Влияние концентраций оксида магния на огне-и термостойкость ненасыщенных полиэфирных смол // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2019. Т. 33. № 10 (220). С. 59-61.
9. Yurtov E., Harhoosh A. Inorganic flame retardants to preserve human life and health // 2nd Scientific-practical conference of Russian and Croatian scientists in Dubrovnik. Moscow. 2020. С. 61-62.
10. Хархуш А. А., Сейткасымова А. А., Юртов Е. В. Влияние наночастиц оксидов металлов и вспучивающегося антипирена на скорость горения нанокomпозиционных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2020. Т. 34. № 8 (231). С. 113-115.
11. Хархуш А. А., Сейткасымова А. А., Юртов Е. В. Исследование огнестойкости нанокomпозитов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с наночастицами Al_2O_3 // Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. 2020. С. 55.
12. Бахарева Н. И., Хархуш А. А.; Юртов Е. В. Наночастицы оксидов металлов для повышения огнестойкости и снижения токсичности нанокomпозита на основе ненасыщенной полиэфирной смолы // Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности». Москва, 2020. С. 98.