

На правах рукописи

**Хоанг Тхань Хай**

**РАЗРАБОТКА ОГНЕ- И ТЕРМОСТОЙКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ,  
СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ МАГНИЯ И  
ЦИНКА**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Москва – 2019**

Работа выполнена на кафедре наноматериалов и нанотехнологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Научный руководитель:** **Юртов Евгений Васильевич**  
доктор химических наук, профессор, член-корр. РАН, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Официальные оппоненты:** **Кобраков Константин Иванович**  
доктор химических наук, профессор заведующий кафедрой органической химии ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

**Подорожко Елена Анатольевна**  
кандидат технических наук  
старший научный сотрудник лаборатории криохимии биополимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Защита состоится 26 июня 2019 года в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева и на официальном сайте <https://diss.muctr.ru/author/1095/>

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.05

О. В. Яровая

## Общая характеристика работы

**Актуальность:** Ненасыщенные бесстирольные полиэфирные смолы (НПЭС) и композиционные материалы на их основе обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая ударопрочность, адгезия, химическая стойкость, стойкость к коррозии. Композиционные материалы на основе НПЭС представляют большой интерес в области создания надежных материалов для авиационной, автомобильной, строительной и железнодорожной отрасли. Тем не менее, такие материалы характеризуются низкой устойчивостью к открытому пламени и высоким температурам. Это значительно ограничивает их более масштабное использование в областях, предъявляющих повышенные требования к показателям пожарной опасности и горючести материалов. Влияние антипиренов (замедлителей горения) на огнестойкость материалов на основе НПЭС является сложным процессом, поэтому выбор антипиренов и создание композиционных материалов с их использованием является сложной задачей.

В настоящей работе для придания композиционным материалам на основе НПЭС повышенных термо- и огнестойких характеристик использовали наночастицы оксида цинка и оксида магния, в том числе с оболочкой, и воду. Наночастицы оксидов способствуют образованию защитного поверхностного слоя – коксового остатка, а вода, находящаяся в полимерной матрице в виде микросфер, охлаждает материал и снижает влияние экзотермических эффектов деструкции полимерного материала.

**Цель работы:** создание новых наноматериалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы, содержащих наночастицы соединений металлов в качестве замедлителей горения и термического разложения.

Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач:

- Выбрать методы получения наночастиц ZnO, MgO в чистом виде и с оболочкой оксида кремния.
- Получить композиционные наноматериалы на основе полиэфирной смолы химическим отверждением.
- Определить огне- и термостойкие характеристики полученных материалов, содержащих наночастицы оксидов магния и цинка.
- Выявить влияние размера наночастиц (размерный эффект) на огне- и термостойкие свойства материалов на основе полиэфирной смолы.

### **Научная новизна**

1. Впервые получены полимерные композиционные материалы на основе бесстирольных полиэфирных смол, содержащие наночастицы оксидов магния и цинка совместно с каплями воды микрометрового размера и в результате чего скорость горения полученных композитов уменьшается до 4 раз по сравнению со скоростью горения полиэфирной смолы.

2. Впервые получены огне- и термостойкие полимерные композиционные материалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол, содержащие наночастицы оксидов металлов и полифосфат аммония. Использование в разработанных композициях оксидов металлов магния и цинка в количестве 2 масс. % и полифосфата аммония в количестве 8 масс% увеличивает величину коксового остатка до 42 %.

3. Впервые получены устойчивые эмульсии вода/масло на основе бесстирольных полиэфирных смол содержащие в своем составе до 30 масс % воды с последующим химическим отверждением для разработки огне- и термостойких полимерных композитов

4. Установлено синергетическое влияние наночастиц оксидов металлов и полифосфата аммония (ПФА) на огне- и термостойкие свойства нанокompозитов на основе бесстирольной полиэфирной смолы.

5. Выявлен размерный эффект влияния наночастиц на огне- и термостойкие свойства полученных композиций: с увеличением размеров частиц уменьшается термостойкость полученных материалов.

**Практическая значимость:** Разработаны составы композитов на основе бесстирольных полиэфирных смол, содержащих наночастицы оксидов магния и цинка и полифосфат аммония, обладающие повышенными термо- и огнестойкими свойствами.

Полученные результаты могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов с повышенной стойкостью к горению, что может быть использовано в наиболее ответственных областях применения, в которых применение опасных горючих материалов недопустимо из-за угрозы жизни людей.

### **На защиту выносятся:**

1. Увеличение огне- и термостойкости полимерных композиционных материалов на основе бесстирольных полиэфирных смол за счет введения наночастиц оксидов магния и цинка совместно с каплями воды микрометрового размера.

2. Увеличение огне- и термостойкости полимерных композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол за счет введения наночастиц оксидов магния и цинка и полифосфата аммония.

3. Синергетическое влияние наночастиц оксидов металлов и полифосфата аммония на огне- и термостойкие свойства нанокompозитов на основе бесстирольной полиэфирной смолы.

4. Размерный эффект влияния наночастиц на огне- и термостойкие свойства нанокompозитов на основе бесстирольной полиэфирной смолы.

**Апробация:** Основные результаты исследований были доложены на XIII и XIV Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017» и «МКХТ-2018» (Москва 2017, 2018); IX Ежегодной Конференции Нанотехнологического общества России (Москва 2017); Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва 2017).

**Публикации:** По результатам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК.

**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.

**Объем и структура работы:** Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 78 рисунков и 14 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов и списка 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 и публикации представленной работы. Описана структура и объем диссертации.

**Во первой главе** проведен литературный обзор, в котором изучены физико-химические закономерности процессов горения и термического разложения НПЭС,

способы снижения горючести полимерных композиционных материалов, виды антипиренов, методы получения наночастиц оксидов металлов и водонаполненных полимерных материалов. Особенно внимание уделено методам получения наночастиц оксидов металлов и их применению для улучшения огне- термостойких свойств полимерных композиционных материалов.

Во **второй главе** описаны методики синтеза  $MgO$ ,  $ZnO$  и  $MgO@SiO_2$ , устойчивых эмульсий НПЭС и наноматериалов на из основе. Перечислены методы исследования и испытания свойств полученных композиций.

В **третьей главе** представлены результаты исследований влияния параметров синтеза на образование наночастиц  $MgO$ ,  $ZnO$  и  $MgO@SiO_2$ . Представлены результаты исследований влияния параметров синтеза на агрегативную устойчивость эмульсий на основе НПЭС. Показаны результаты исследования физико-химических и механических характеристик композиционных материалов на основе НПЭС, содержащих не более 5 масс.% наночастиц оксидов металлов и не более 30 масс% воды или 11 масс% ПФА. Предложен механизм снижения горючести композиционных материалов на основе НПЭС, содержащих добавку наночастиц оксидов металлов и ПФА и механизм синергетического влияния наночастиц оксидов металлов и ПФА на на огне- и термостойкие свойства НПЭС.

### **Методы получения и исследования материалов**

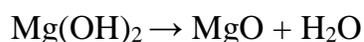
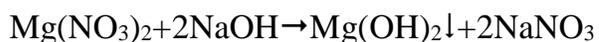
В работе наночастицы  $MgO$ ,  $ZnO$  и  $MgO@SiO_2$  синтезировали методом осаждения из раствора. Устойчивые эмульсии, содержащие не более 5 масс.% наночастиц оксидов металлов и не более 30 масс% воды получали с использованием сорбитана моноолеата. Наноматериалы на основе НПЭС получали методом химического отверждения устойчивых эмульсий.

Исследование наночастиц оксидов металлов и наноматериалов на основе НПЭС проводили с использованием комплекса современных физико-химических методов. Размер и форму наночастиц оксидов металлов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL-JEM-1011, а их распределение в матрице НПЭС и структуру карбонизированного остатка с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6510. Фазовый состав наночастиц оксидов металлов и

композиционных наноматериалов на основе НПЭС проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с излучением  $\text{CuK}\alpha$ . Анализ состава образцов проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc) в области 375 до 4000  $\text{с}^{-1}$ . 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.

### Получение и свойства наночастиц оксидов металлов

Наночастицы  $\text{MgO}$  получали в две стадии по следующим химическим реакциям:



В работе изучено влияние параметров синтеза и добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) на размер и структуру наночастиц  $\text{MgO}$ . Для получения наночастиц  $\text{MgO}$  использовали два вида осадителя  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$ . Установлено, что  $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$  не приводит к формированию  $\text{MgO}$ , поэтому в работе использовали  $\text{NaOH}$

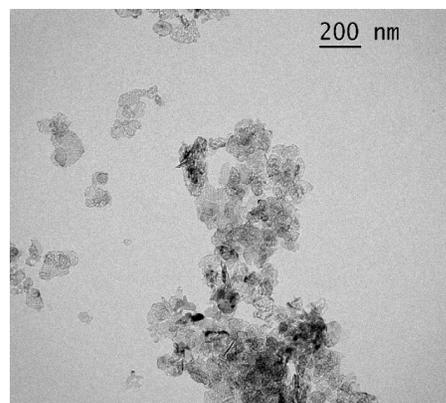


Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц  $\text{MgO}$ , полученные с концентрацией олеата

в качестве осадителя, концентрация которого влияет на размер частиц. Установлено, что с увеличением концентрации  $\text{NaOH}$  с 0,4М (стехиометрическое соотношение) до 1,4М размер частиц  $\text{MgO}$  снижается с 450 до 80 нм. При концентрации  $\text{NaOH}$  выше 1,2М средний размер наночастиц равен  $80 \pm 12$  нм. Высокая концентрация осадителя негативно влияет на выход продукта реакции, поэтому в работе для получения наночастиц  $\text{MgO}$  использовали ПАВ – олеат натрия.

Исследовано влияние концентраций олеата натрия (в диапазоне от 0,001 до 0,06 моль/л) на размер наночастиц  $\text{MgO}$ . Установлено, что увеличение концентрации олеата натрия до 0,01 моль/л приводит к уменьшению среднего размера наночастиц  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgO}$ . На рисунке 1 приведено ПЭМ-изображение наночастиц  $\text{MgO}$ , полученные с концентрацией олеата натрия 0,004 моль/л.  $\text{MgO}$  представляют собой пластинки со

средним размером  $55 \pm 15$  нм и толщиной около 10 нм. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ не приводит к уменьшению размера наночастиц MgO. Фазовый состав образца индексируется по кубической фазе MgO (2а).

В работе исследовали влияние температуры и времени отжига на образование наночастиц MgO. Установлено, что с увеличением температуры прокаливания с  $300^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  средний размер наночастиц MgO уменьшается с 80 до 55 нм. ИК-Фурье анализ показал, что при температуре  $500^\circ\text{C}$  и времени отжига 120 минут происходит формирование наночастиц MgO и удаление побочных продуктов (рисунок 2б). На спектре отсутствуют полосы поглощения, принадлежащие олеату натрия, а полосы поглощения  $864$  и  $695\text{ см}^{-1}$  соответствуют связи Mg-O.

Синтез наночастиц  $\text{MgO}@\text{SiO}_2$  проводили в две стадии. На первой стадии получали наночастицы MgO. На второй - наночастицы MgO покрывали оболочкой  $\text{SiO}_2$ . В

работе для получения наночастиц  $\text{MgO}@\text{SiO}_2$  использовали два прекурсора: тетраэтоксисилан (ТЭОС) и метасиликат натрия. Оба соединения являются прекурсорами образования  $\text{SiO}_2$ . Синтез наночастиц  $\text{MgO}@\text{SiO}_2$  из ТЭОС проводили в соответствии с химической реакцией:



Синтез наночастиц  $\text{MgO}@\text{SiO}_2$  из  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  проводили в соответствии с реакцией:

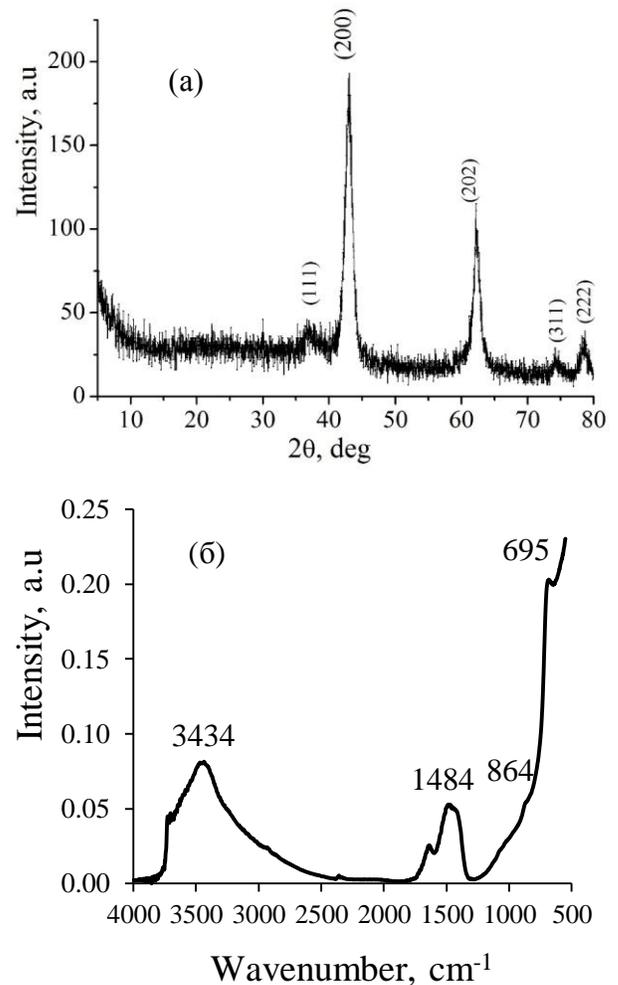
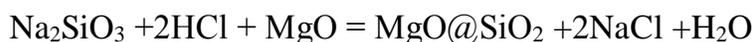


Рис. 2. (а) РФА и (б) ИК-Фурье спектр наночастиц MgO.

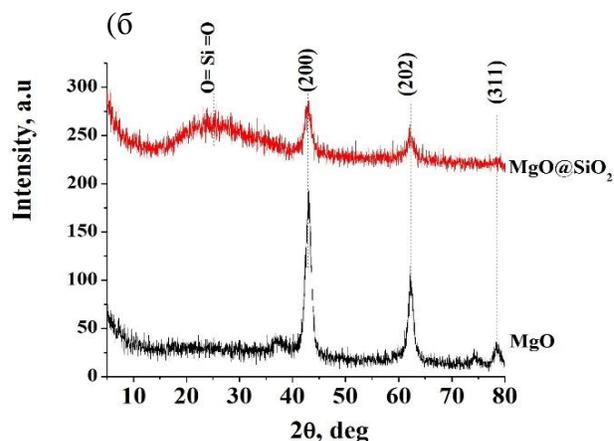
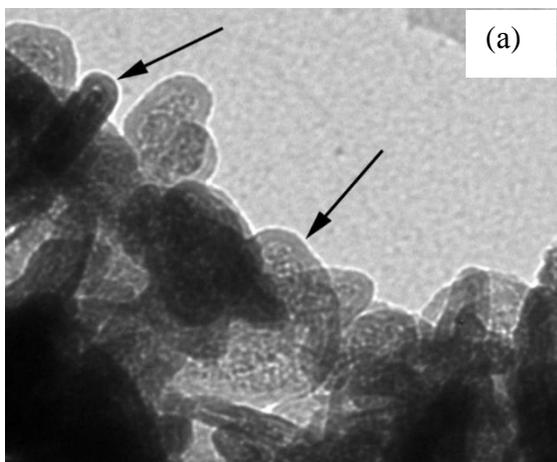
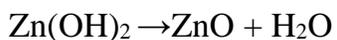
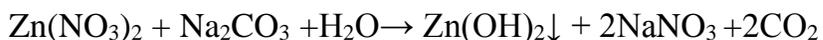


Рис.3. (а) ПЭМ-изображение наночастиц  $\text{MgO@SiO}_2$ , полученных из ТЭОС и (б) дифрактограмма наночастиц  $\text{MgO@SiO}_2$  с временем выдержки 8 ч.

С помощью ИК-Фурье установлено, что использование ТЭОС в качестве прекурсора  $\text{SiO}_2$  приводит к образованию  $\text{MgO@SiO}_2$ , в отличие от  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . На спектре образца, полученного из ТЭОС присутствуют полосы поглощения характерные для связи Si-O-Si ( $1097 \text{ cm}^{-1}$ ) и Mg-O ( $435 \text{ cm}^{-1}$ ), на спектре образца, полученного из  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  отсутствуют полосы поглощения связи Mg-O. ПЭМ-изображение демонстрирует образование оболочки  $\text{SiO}_2$  на поверхности MgO (рисунок 3а). Средний размер наночастиц  $\text{MgO@SiO}_2$  равен 65 нм, а размер оболочки  $\text{SiO}_2$  не более 10 нм.

В работе исследовали влияние времени выдержки смеси  $\text{MgO}/\text{NH}_4\text{OH}/\text{ТЭОС}$  на образование наночастиц  $\text{MgO@SiO}_2$ . С помощью ПЭМ было установлено, что оболочка  $\text{SiO}_2$  образуется при времени выдержки не менее 6 часов. При выдержке смеси свыше 8 часов происходит агломерация частиц  $\text{SiO}_2$  и MgO. Полученные результаты подтверждаются данными РФА (рисунок 3б).

Процесс получения наночастицы ZnO состоит из двух стадий:



Установлено, что увеличение температуры отжига с 300 до 700°C приводит к росту размера наночастиц ZnO с 50-100 ( $\pm 15$  нм) до 70-110 ( $\pm 20$  нм). Это связано рекристаллизацией ZnO, в результате чего образуются наночастицы большего размера. Из данных РФА, можно сделать вывод, что наночастицы ZnO с высокой степенью

кристалличности образуется уже при температуре 300°C (рисунок 4а). На дифрактограмме присутствуют пики (2.82, 2.82, 2.48 d(Å)) характерные для гексагональной структуры ZnO.

На основании данных полученных с ПЭМ можно сделать вывод, что наночастицы ZnO имеют близкую к сферической форму и средний размер 30±5 нм (рисунок 4б).

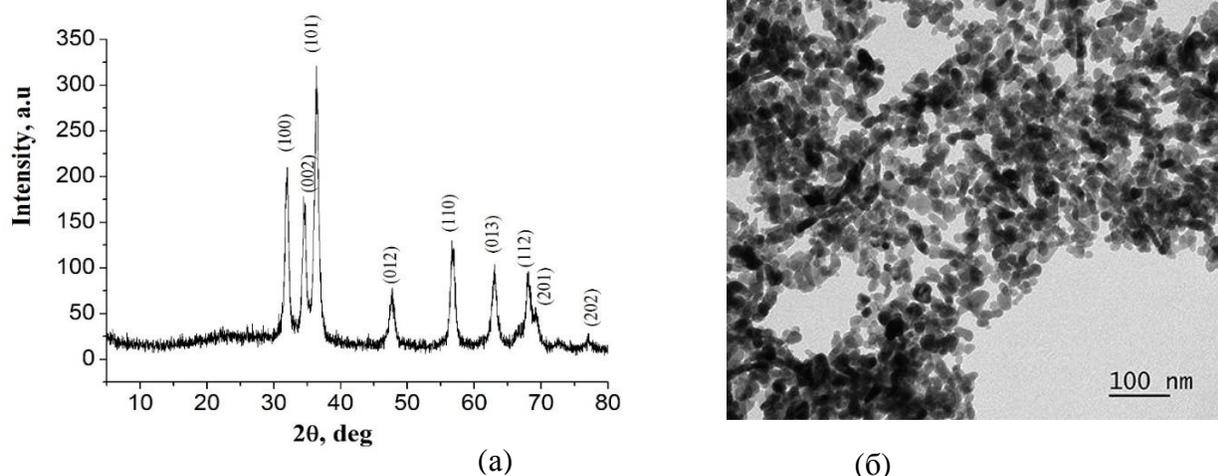


Рис.4. (а) РФА и (б) ПЭМ-изображение наночастиц ZnO.

### Получение композиционных наноматериалов на основе НПЭС

В работе получали композиционные наноматериалы на основе НПЭС двух типов: содержащие в качестве антипиренов воду (10-30 масс.%) и наночастицы оксидов металлов (1-5 масс.%) или содержащие в качестве антипиренов полифосфат аммония (ПФА) в количестве от 5 до 12 масс.% и наночастицы оксидов металлов (1-5 масс.%).

Равномерное распределения антипиренов в матрице НПЭС является необходимым условием получения огне- и термостойких полимерных композиционных наноматериалов. Поэтому, наноматериалы на основе НПЭС, содержащие воду и наночастицы оксидов металлов, получали через стадию приготовления устойчивой эмульсии НПЭС/вода, а наноматериалы на основе НПЭС, содержащие ПФА и наночастицы оксидов металлов обрабатывали ультразвуком. Затем наноматериалы на основе НПЭС химически отверждали (отвердитель Butanox M-50 и ускоритель НЛ-51П).

Устойчивые эмульсии вода/НПЭС получали с использованием неионогенного ПАВ (сорбитан моноолеат). Расслоение наблюдается через 30 минут после получения эмульсии и ускоряется с увеличением концентрации ПАВ. Иная картина наблюдалась

при использовании сорбитана моноолеата. При его концентрации равной 0,75 масс. % эмульсия НПЭС/вода устойчива более 120 часов (таблица 1). Этого времени достаточно для дальнейшего получения наноматериалов химическим отверждением.

Таблица 1. Зависимость времени устойчивости эмульсии НПЭС/вода от концентрации сорбитана моноолеата.

Характеристика эмульсии	№ Образца				
	1	2	3	4	5
Концентрация сорбитана моноолеата, %	0,25	0,5	0,75	1	1,25
Время устойчивости, ч	6	15	Более 120	48	30

Методом оптической микроскопии установлено, что средний размер капель воды в устойчивой эмульсии НПЭС/вода/0,75% сорбитан моноолеат, составляет  $12 \pm 4$  мкм.

### **Влияние наночастиц оксидов металлов и капсулированной воды на огне- и термостойкие свойства композиционных наноматериалов на основе НПЭС**

Скорость горения чистой НПЭС, определенная по скорости распространения пламени вдоль горизонтально расположенного образца, составляет 0,52 мм/с, что характеризует НПЭС как горючий материал. В работе оценивали влияние наночастиц оксидов металлов в количестве от 1 до 5 масс.%, и капсулированной воды от 10 до 30 масс.% скорость горения наноматериалов на основе НПЭС (рисунок 5). Максимальное снижение скорости горения до 0,12 мм/с показывают образцы НПЭС, содержащие 20% H<sub>2</sub>O/2% ZnO или 20% H<sub>2</sub>O/1% MgO@SiO<sub>2</sub>. При большей концентрации капсулированной воды у наноматериала значительно снижаются физико-механические характеристики, что влечет за собой повышение горючести материала. Результаты исследования карбонизированного остатка показали, что использование капсулированной воды и наночастиц оксидов металлов неаддитивно увеличивает величину КЧ, а следовательно, эффективно влияет на огне- и термостойкость композиционных наноматериалов на основе НПЭС.

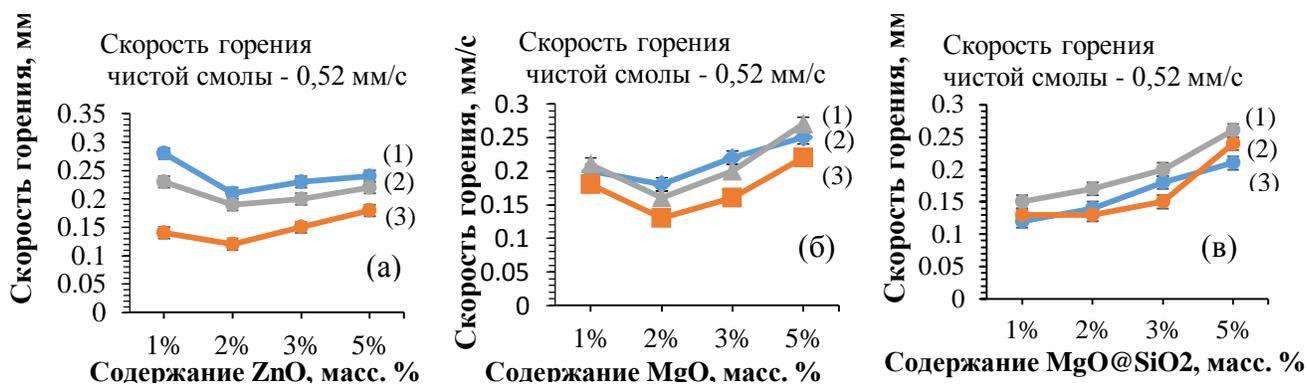


Рис. 5. Зависимость скорости горения композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации воды и наночастиц ZnO (а), MgO (б), MgO@SiO<sub>2</sub> (в).

Увеличение величины КЧ и повышение термостойкости материала, наблюдались для всех композиционных материалов, содержащих воду и наночастицы ZnO, MgO и MgO@SiO<sub>2</sub> (рисунок 6). Антипирены состава 20% H<sub>2</sub>O/2% ZnO увеличивают КЧ до 67,23%, 20% H<sub>2</sub>O/2% MgO до 67,75. 20% H<sub>2</sub>O/1% MgO@SiO<sub>2</sub> до 72,56%. Вода без наночастиц ZnO снижает величину КЧ до 43,12% по сравнению с чистой НПЭС.

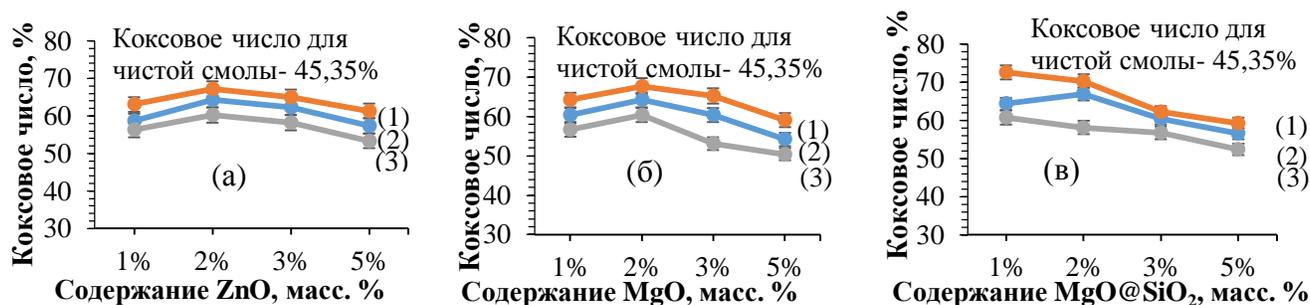


Рис. 6. Зависимость величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации воды и наночастиц ZnO (а), MgO (б), MgO@SiO<sub>2</sub> (в).

СЭМ-изображение поверхности карбонизированного остатка образца, содержащего 20% H<sub>2</sub>O/2% ZnO, приведено на рисунке 7.

На изображении с 1000x увеличением видны крупные поры от капсулированной воды, их средний размер совпадает со средним размером капель эмульсии НПЭС/вода.

На СЭМ-изображении с 50000x увеличением видна плотная структура карбонизированного остатка. Не смотря на наличие крупных пор карбонизированный остаток представляет собой плотную структуру, эффективно препятствующую передачи тепла.

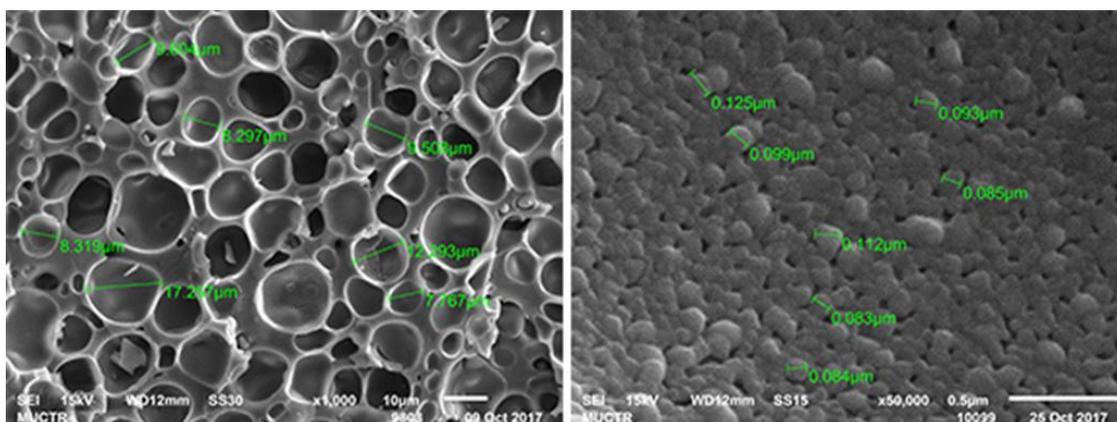


Рис.7. СЭМ-изображение прокаленного композита при 500 °С, содержащего 20 масс% воды и 2% оксида цинка

По данным синхронного анализа ТГ-ДСК добавление капсулированной воды в количестве 20 масс.% и 2 масс.% оксидов металлов сдвигает начало интенсивной деструкции НПЭС с 270 до 290 °С (таблица 2) по сравнению с чистой НПЭС, но не изменяют характер термоокислительной деструкции. Данные ДСК показали, что капсулированная вода начинает срабатывать при температуре около 200°С, что не совпадает с началом термоокислительной деструкции и деполимеризации НПЭС. Это объясняет невысокую эффективность данного антипирена для снижения горючести композиционных наноматериалов на основе НПЭС.

Таблица 2. Результаты ТГ-ДСК анализа для наноматериалов на основе НПЭС, содержащих воду и наночастицы оксидов металлов.

№	Образцы	T (°C) (начало)	T (°C) (50%)	КЧ (%) при 600 °C
1	НПЭС	270,1	315,3	1,18
2	НПЭС/Вода/MgO	289,6	350,4	7,54
3	НПЭС/Вода/MgO@SiO <sub>2</sub>	296,4	356,5	9,92
4	НПЭС/Вода/ZnO	292,1	353,6	11,08

Использование капсулированной воды в количестве и оксидов металлов негативно влияет на физико-механические свойства композиционных материалов на основе НПЭС. Испытания образцов на предел прочности при растяжении и напряжения при изгибе показывают снижение характеристик на 25-30% по сравнению с чистой НПЭС. Это объясняется меньшей степенью сшивки и нарушением однородности матрицы. Это подтверждается данными ИК-Фурье анализа по интенсивности полос C=C в области 1660-1580 см<sup>-1</sup>. При концентрации более 2% наночастицы оксидов металлов находятся не

только на границе раздела вода-НПЭС, но и в виде агломератов в матрице, что снижает ее однородность.

**Влияние наночастиц оксидов металлов и ПФА на огне- и термостойкие свойства композиционных наноматериалов на основе НПЭС.**

В данной работе для повышения огне- и термостойких свойств композиционных наноматериалов на основе НПЭС предложено также использовать наночастицы оксидов металлов и ПФА. В работе оценивали влияние наночастиц оксидов металлов в количестве от 1 до 5 масс.% ZnO, и ПФА от 5 до 12 масс.% на огне- и термостойкие свойства композиционных наноматериалов на основе НПЭС. Установлено, что образцы, содержащие 2 масс.% ZnO и не менее 5масс.% ПФА не поддерживали горение. Образцы, содержащие 2 масс.% ZnO и более 8 масс.% ПФА не воспламенялись. Такие результаты позволяют классифицировать наноматериалы на основе НПЭС, содержащие ZnO и ПФА, как негорючие.

На рисунке 8 приведены результаты исследования величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС, содержащие ZnO и ПФА. Установлено, что наилучший результат показала композиция НПЭС, содержащая 8% ПФА/ 2 масс.% ZnO с КЧ равным 66,3 %. Совместное использование ПФА и ZnO способствует образованию большего количества карбонизированного остатка, по сравнению с использованием только ПФА или ZnO.

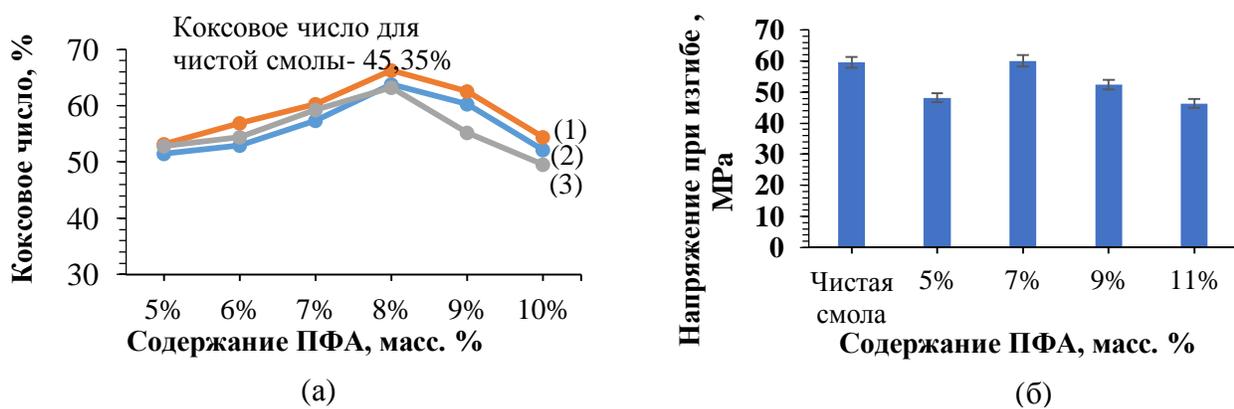


Рис. 8. (а) Зависимость величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации ПФА для (1) 2% ZnO, (2) 1% ZnO, (3) 3% ZnO и (б) напряжение при изгибе образцов НПЭС с 2% ZnO и разными концентрациями ПФА.

Исследования морфологии карбонизированного остатка с помощью СЭМ показали образование защитного слоя на поверхности НПЭС (рисунок 9). Согласно данным РСМА количество фосфора в карбонизированном остатке составляет 7,8%, его основное количество остаётся в конденсированной фазе, что характерно при образовании полифосфоновых соединений, формирующих защитный слой, который снижает доступ кислорода к полимерному материалу. Это обеспечивает изменение направления термоокислительной деструкции НПЭС в сторону усиления реакций карбонизации и увеличения КЧ.

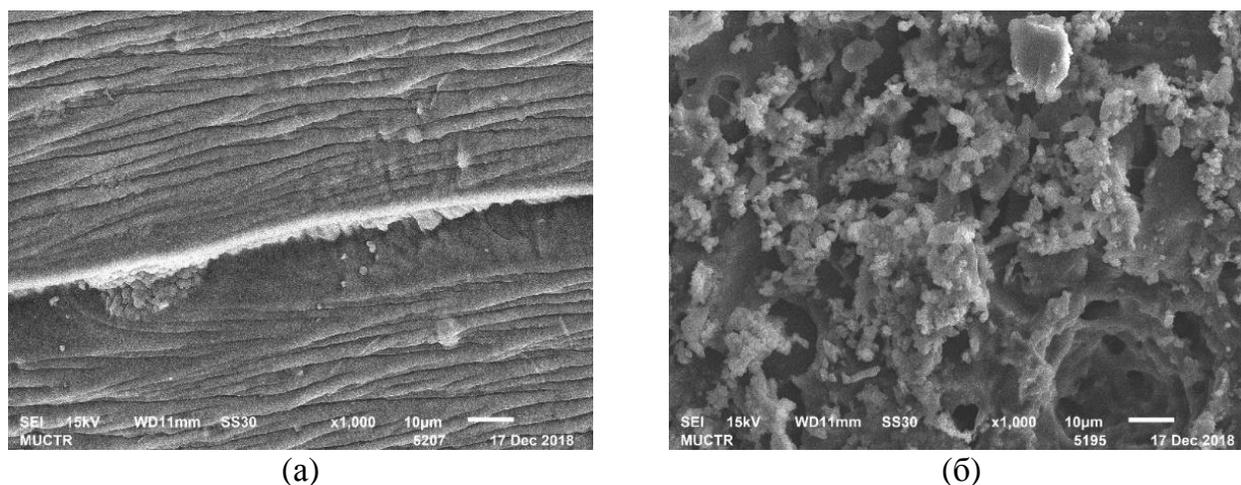


Рис.9. СЭМ-изображение карбонизированного остатка чистой НПЭС (а), содержащей 7% ПФА и 2 % ZnO

Испытания прочности при изгибе (рисунок 8б) показали, что при массовой концентрации ПФА равной 7 % значение предела прочности композита практически равно значению чистой смолы ( $59,5 \pm 0,5$ ) МПа, соответственно. Следовательно, 7% ПФА/2 % ZnO не ухудшают физико-механические свойства НПЭС.

**Синергетическое влияние наночастиц оксидов металлов и ПФА на огне- и термостойкие свойства композиционных наноматериалов на основе НПЭС.**

Процесс интенсивной термоокислительной деструкции НПЭС начинается с при температуре около  $270^{\circ}\text{C}$  с разрушения сложноэфирных групп сначала в алифатических цепях, затем в ароматических группах НПЭС. В результате этого процесса образуются радикалы, которые реагируют с ПФА.

Это приводит к образованию структурированного карбонизированного остатка. Данные ТГ-ДСК анализа показывают, что наночастицы оксидов металлов ускоряют процесс деполимеризации, разрушая связи С-О, таким образом ускоряя процесс начала карбонизации. Скорость деструкции увеличивается в 2 раза (рисунок 10). Наночастицы оксидов металлов ускоряют процесс деполимеризации, а ПФА катализирует образование карбонизированного остатка. Эти процессы начинаются на поверхности материала и приводят к быстрому образованию защитного карбонизированного слоя и изоляции материала от пламени и горючих газов, что полностью предотвращает дальнейшее горение НПЭС. Наночастицы оксидов металлов способствуют образованию защитного слоя за счет увеличения скорости деструкции НПЭС

**Влияние размеров частиц оксидов металлов на огне- и термостойкие свойства композиционных наноматериалов на основе НПЭС.**

В работе исследовано влияние размеров частиц на огне и термостойких свойств композитов.

По ТГ данным видно, что до температуры 320°C микрочастицы ZnO показывают большую эффективность по сравнению с наночастицами (рисунок 11). Наночастицы ZnO катализируют процесс деструкции, разрушая связи С-О. При температурах выше 320°C наночастицы ZnO показывают большую эффективность за счет ускорения образования карбонизированного остатка НПЭС.

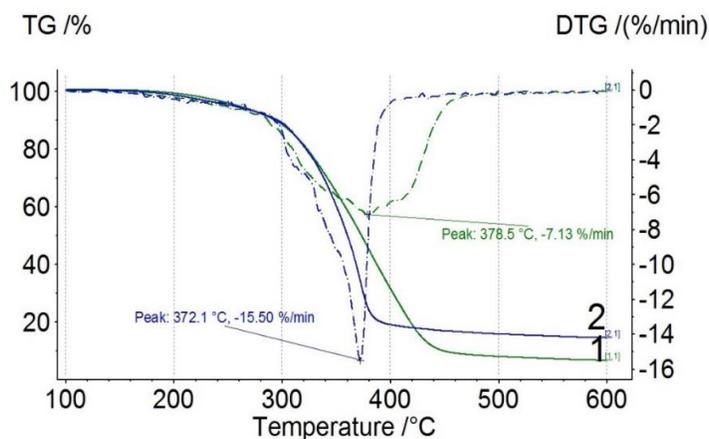


Рис. 10. ТГ-ДСК анализ чистой НПЭС (1) и содержащей 7%ПФА/2 % ZnO (2)

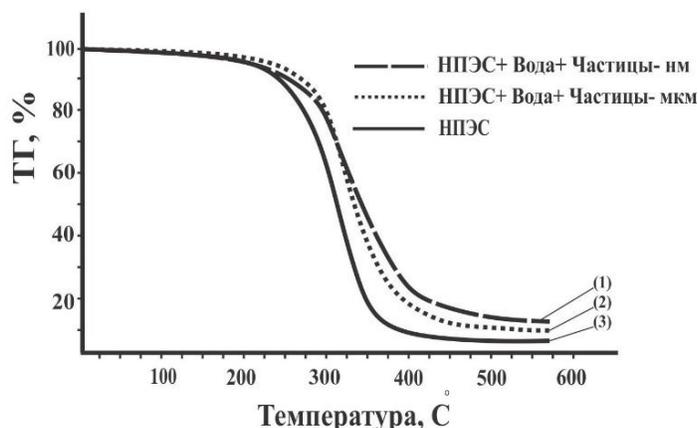


Рис. 11. ТГ образцов, содержащих с наночастицы (1), микрочастицы (2), чистая НПЭС (3).

## Выводы

1. Установлено, что введение наночастиц оксидов магния и цинка способствует замедлению горения полимерных композитов на основе бесстирольной полиэфирной смолы.

2. Показано, что наночастицы MgO, покрытые оболочкой SiO<sub>2</sub> более эффективно способствуют замедлению горения и термоустойчивости полученных композитов. Определены размеры наночастиц оксида магния с оболочкой, наиболее эффективно замедляющие горение полученных образцов. Размер наночастиц MgO@SiO<sub>2</sub> составлял 65±5 нм.

3. Получена стабильная эмульсия для полимеризации бесстирольной полиэфирной смолы, на основе которой получили нанокompозиты с водой и наночастицами оксидов магния и цинка. Было установлено, что полученные композиты более устойчивы к горению и воздействию температуры за счёт повышения величины коксового остатка и уменьшения скорости горения.

4. Определены наиболее перспективные составы композитов для улучшения огне- и термостойких свойств. Это композиты, содержащие 20% воды и 2% наночастиц. В этом случае скорость горения образцов снижается от 0,5мм/с у чистой смолы до 0,1мм/с у полученного нанокompозита. Коксовое число при этом заметно возрастает от 45% у чистой смолы до 72% у нанокompозита.

5. Выявлен синергетический эффект влияния наночастиц оксидов магния и цинка и полифосфата аммония на огне- и термостойкие свойства полученных композиций на основе бесстирольной полиэфирной смолы.

6. Выявлен размерный эффект влияния наночастиц на огне- и термостойкие свойства полученных композиций. Установлено, что с увеличением размеров частиц уменьшается термостойкость полученных материалов. Наибольшую термостойкость показали композиции с размером частиц 60±20 нм.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Н. Т. Hoang., А. А. Sertsova., S. I. Marakulin., E. N. Subcheva., M. P. Zaitseva., E. V. Yurtov. Manufacture of Magnesium Oxide Nanoparticles Coated with Silica Shells // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 63, No. 11, pp. 1414–1418.

2. Хоанг Тхань Хай., Серцова А.А., Хархуш А. А., Юртов Е.В. Огне- и термостойкие композиционные наноматериалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол // Химическая технология. 2019. Том 20. №3. С. 121- 127.

3. Хоанг Тхань Хай., Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Огне- и термостойкие наноматериалы на основе полиэфирных смол // Успехи в химии и химической технологии. Том XXXII. № 10. Москва. 2018. С.56- 58.

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. 2018. Т. 32. № 10 (206). С. 59-61.

5. Хоанг Тхань Хай., А.А. Серцова., Е.В. Юртов. Способы модификации бората цинка для создания огнестойких композитов// Успехи в химии и химической технологии. Том XXX. № 12. 2016. С. 55-56.

6. Хоанг Тхань Хай., А.А. Серцова., Е.В. Юртов. Создание огнестойких наноконпозиций на основе эпоксидных смол // Тезисы VIII Ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. Москва, 2017. С. 122- 125.

7. Хоанг Тхань Хай., Маракулин С.И, Серцова А.А., Юртов Е.В. Разработка огне- и термостойких материалов на основе полиэфирных смол // Тезисы Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов». Москва, 2017. С. 279- 281.

8. Harhoosh Anmar Adnan., Hoang Thanh Hai., Yurtov E.V. Synthesis core-shell nanoparticles as flame retardant additives // Тезисы Международной конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина «Экстракция и мембранные методы в разделении веществ». Москва, 2018. С. 151- 153.