

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

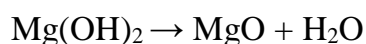
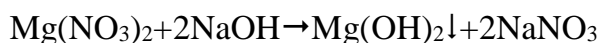
В работе наночастицы MgO , ZnO и $MgO@SiO_2$ синтезировали методом осаждения из раствора. Устойчивые эмульсии, содержащие не более 5 масс.% наночастиц оксидов металлов и не более 30 масс% воды получали с использованием сорбитана моноолеата. Наноматериалы на основе НПЭС получали методом химического отверждения 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 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 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 MgO . Для получения наночастиц MgO использовали два вида осадителя NaOH и $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$. Установлено, что $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$ не приводит к формированию MgO , поэтому в работе использовали NaOH

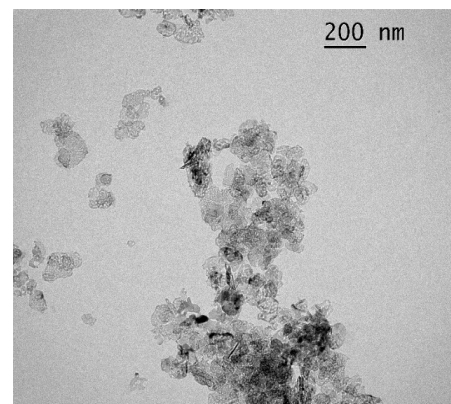


Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц MgO , полученные с концентрацией олеата

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

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

средним размером 55 ± 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 (2a).

В работе исследовали влияние температуры и времени отжига на образование наночастиц MgO. Установлено, что с увеличением температуры прокаливания с 300°C до 500°C средний размер наночастиц MgO уменьшается с 80 до 55 нм. ИК-Фурье анализ показал, что при температуре 500°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 см^{-1} соответствуют связи Mg-O.

Синтез наночастиц $\text{MgO}@SiO_2$ проводили в две стадии. На первой стадии получали наночастицы MgO. На второй - наночастицы MgO покрывали оболочкой SiO_2 . В

работе для получения наночастиц $\text{MgO}@SiO_2$ использовали два прекурсора: тетраэтоксисилан (ТЭОС) и метасиликат натрия. Оба соединения являются прекурсорами образования SiO_2 . Синтез наночастиц $\text{MgO}@SiO_2$ из ТЭОС проводили в соответствии с химической реакцией:



Синтез наночастиц $\text{MgO}@SiO_2$ из Na_2SiO_3 проводили в соответствии с реакцией:

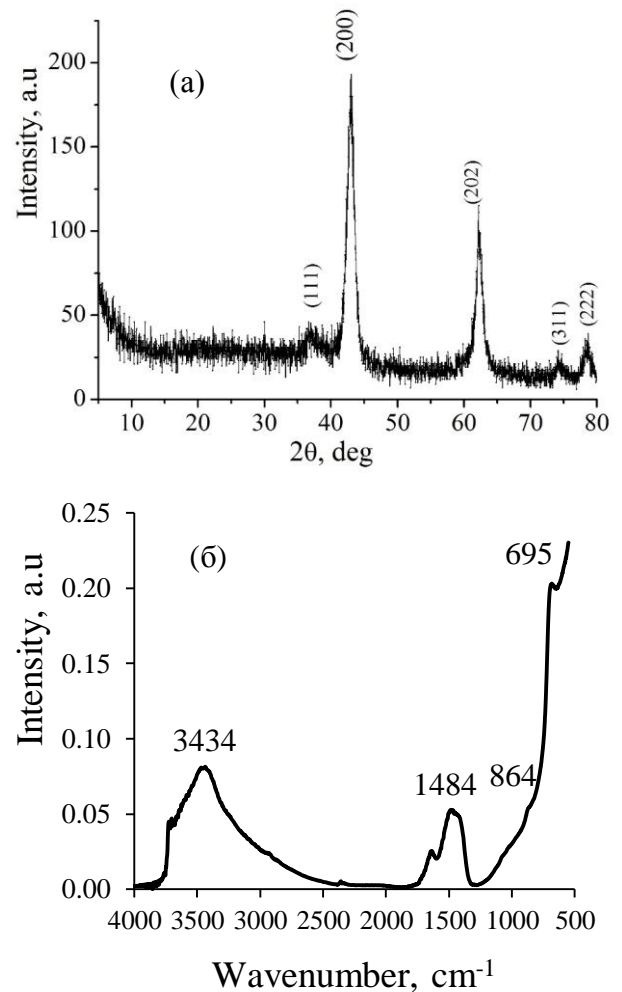
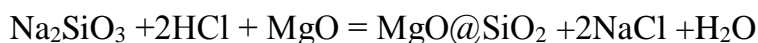


Рис. 2. (а) РФА и (б) ИК-Фурье спектр наночастиц MgO.

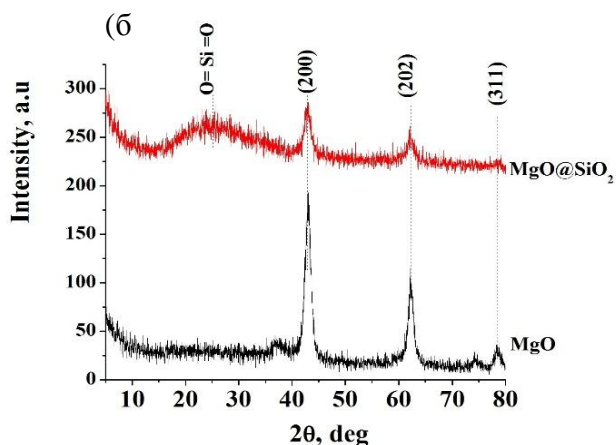
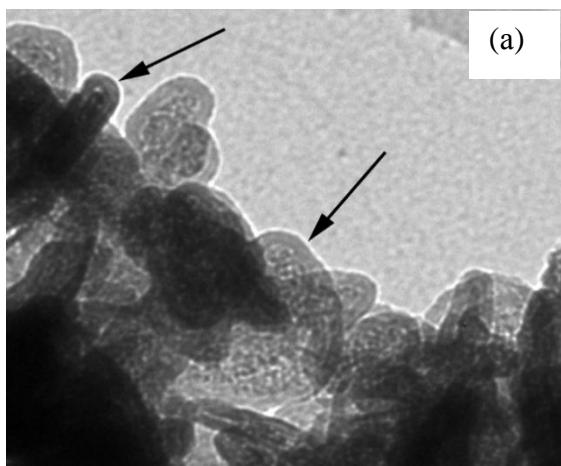
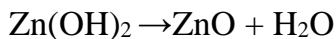
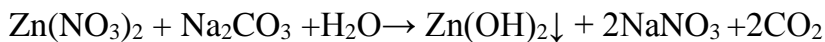


Рис.3. (а) ПЭМ-изображение наночастиц MgO@SiO_2 , полученных из ТЭОС и (б) дифрактограмма наночастиц MgO@SiO_2 с временем выдержки 8 ч.

С помощью ИК-Фурье установлено, что использование ТЭОС в качестве прекурсора SiO_2 приводит к образованию MgO@SiO_2 , в отличие от Na_2SiO_3 . На спектре образца, полученного из ТЭОС присутствуют полосы поглощения характерные для связи Si-O-Si (1097 cm^{-1}) и Mg-O (435 cm^{-1}), на спектре образца, полученного из Na_2SiO_3 отсутствуют полосы поглощения связи Mg-O . ПЭМ-изображение демонстрирует образование оболочки SiO_2 на поверхности MgO (рисунок 3а). Средний размер наночастиц MgO@SiO_2 равен 65 нм, а размер оболочки 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 MgO@SiO_2 . С помощью ПЭМ было установлено, что оболочка SiO_2 образуется при времени выдержки не менее 6 часов. При выдержке смеси свыше 8 часов происходит агломерация частиц 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 (± 15 нм) до 70-110 (± 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).

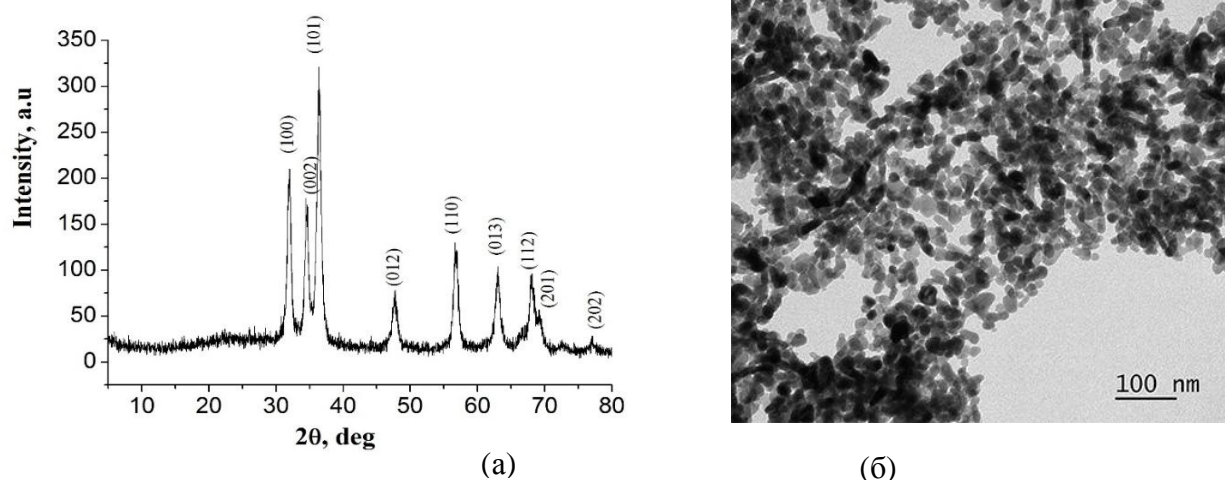


Рис.4. (а) РФА и (б) ПЭМ-изображение наночастиц ZnO.

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 ± 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% H₂O/2% ZnO или 20% H₂O/1% MgO@SiO₂. 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.

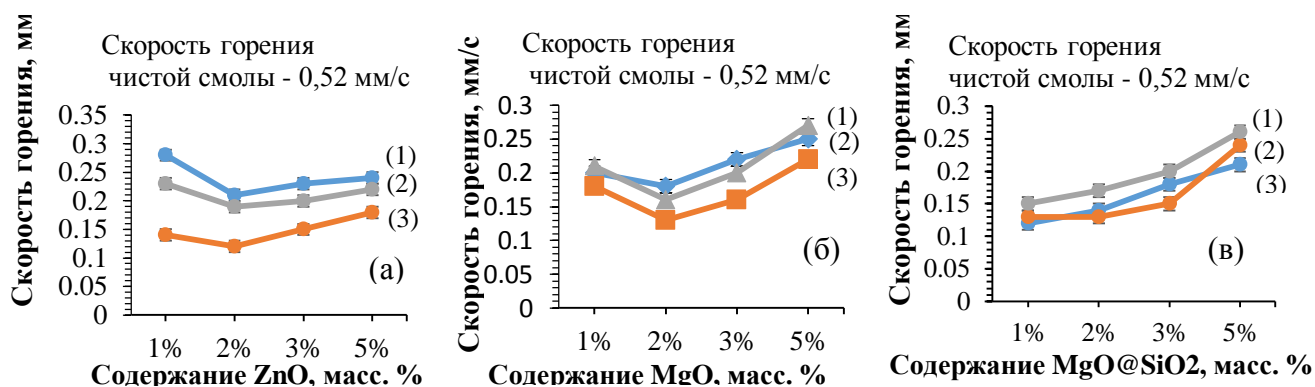


Рис. 5. Зависимость скорости горения композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации воды и наночастиц ZnO (а), MgO (б), MgO@SiO₂ (в).

Увеличение величины КЧ и повышение термостойкости материала, наблюдались для всех композиционных материалов, содержащих воду и наночастицы ZnO, MgO и MgO@SiO₂ (рисунок 6). Антипирены состава 20% H₂O/2% ZnO увеличивают КЧ до 67,23%, 20% H₂O/2% MgO до 67,75. 20% H₂O/1% MgO@SiO₂ до 72,56%. Вода без наночастиц ZnO снижает величину КЧ до 43,12% по сравнению с чистой НПЭС.

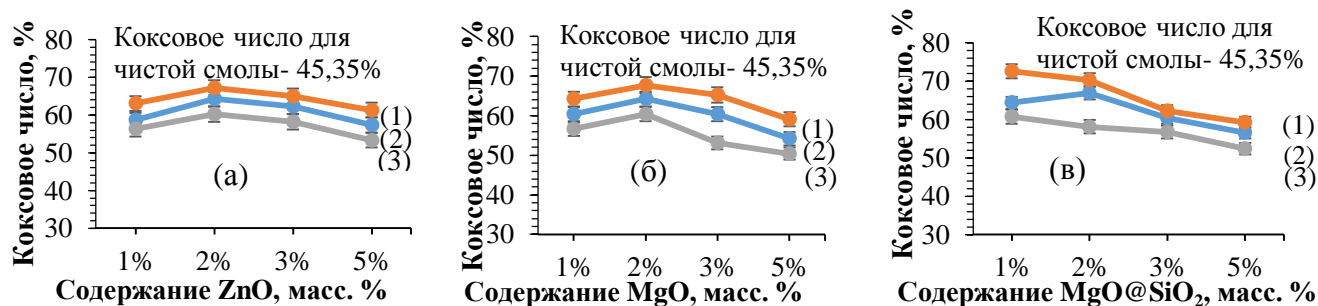


Рис. 6. Зависимость величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации воды и наночастиц ZnO (а), MgO (б), MgO@SiO₂ (в).

СЭМ-изображение поверхности карбонизированного остатка образца, содержащего 20% H₂O/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.

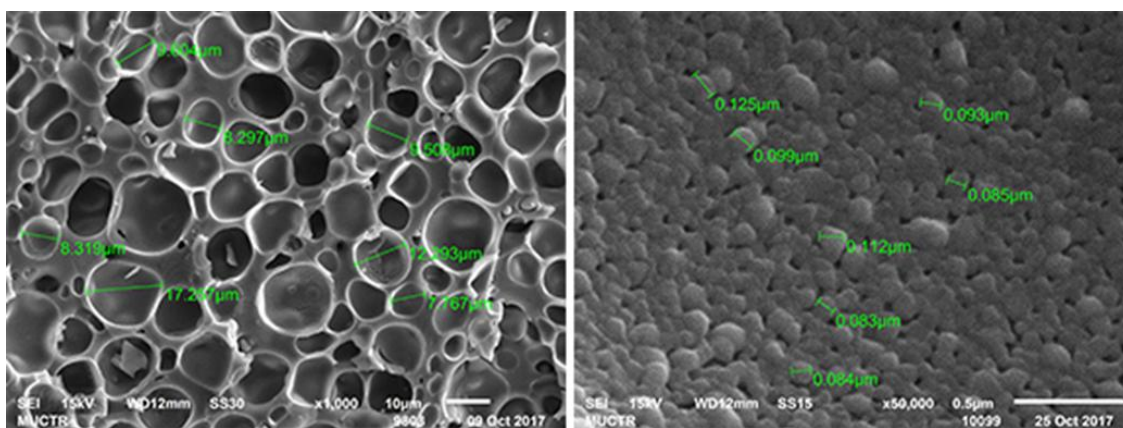


Рис.7. СЭМ-изображение прокаленного композита при 500 °С, содержащего 20 масс% воды и 2% оксида цинка

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 ₂	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⁻¹. 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.

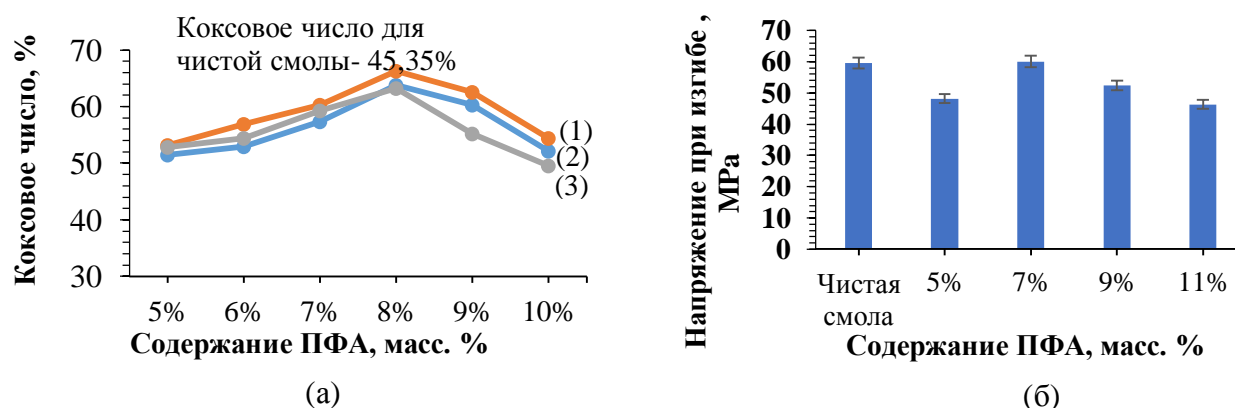


Рис. 8. (а) Зависимость величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации ПФА для (1) 2% ZnO, (2) 1% ZnO, (3) 3% ZnO и (б) напряжение при изгибе образцов НПЭС с 2% ZnO и разными концентрациями ПФА.

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.

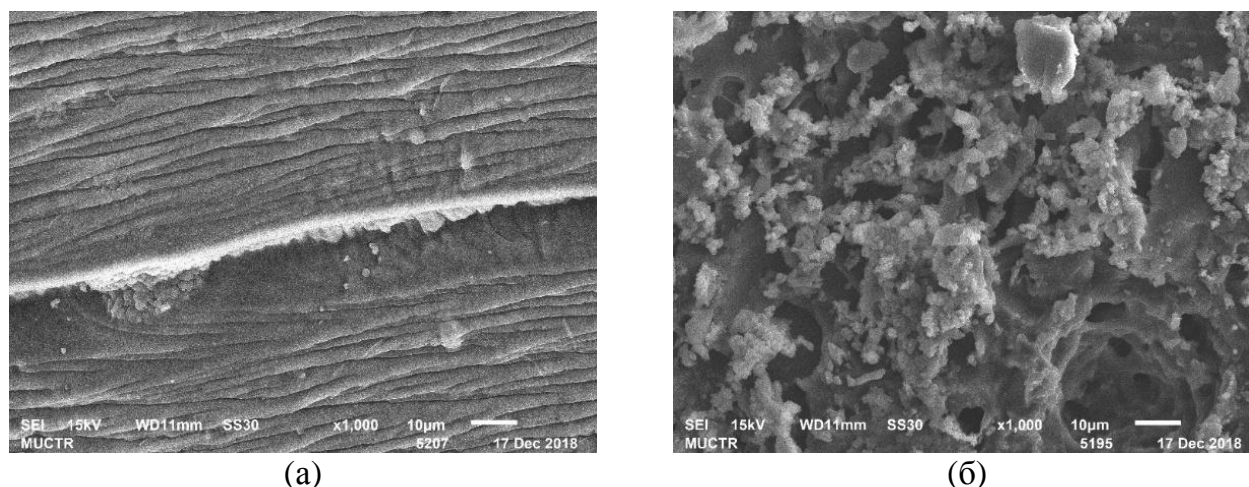


Рис.9. СЭМ-изображение карбонизированного остатка чистой НПЭС (а), содержащей 7% ПФА и 2 % ZnO

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°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.

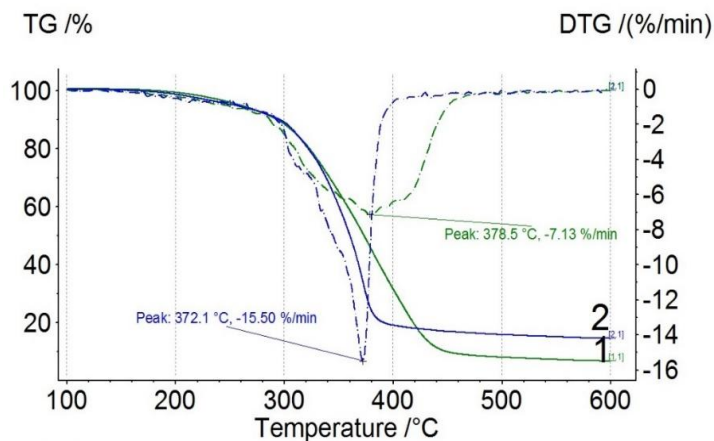


Рис. 10. ТГ-ДСК анализ чистой НПЭС (1) и содержащей 7%ПФА/2 % ZnO (2)

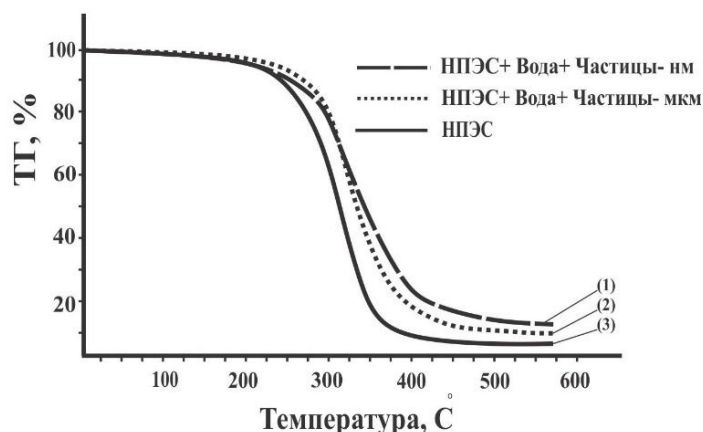


Рис. 11. ТГ образцов, содержащих с наночастицы (1), микрочастицы (2), чистая НПЭС (3).

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 SiO₂ 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@SiO₂ 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.