

На правах рукописи

Серцова Александра Анатольевна

**Разработка наноструктурированных
составов для повышения огнестойких
свойств полимерных материалов**

02.00.04 – физическая химия

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева на кафедре наноматериалов и нанотехнологии

Научный руководитель: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой наноматериалов и
нанотехнологии
Юртов Евгений Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
заведующий отделением биологической и
химической физики полимеров
Института биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН
Заиков Геннадий Ефремович

доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры технологии изотопов
и водородной энергетики
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Сахаровский Юрий Александрович

Ведущая организация: Научно-исследовательский физико-
химический институт имени Л.Я. Карпова

Защита состоится 15 мая 2012 г. в 15³⁰ на заседании диссертационного совета
Д 212.204.11 в РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047 Миусская пл., д.9,
ауд. 443

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Российского
химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Автореферат разослан 13 апреля 2012 г

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Н.М. Мурашова

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Композиционные полимерные материалы благодаря своим широким возможностям нашли применение в различных областях производства, технологии и науки. Более 90% выпускаемых полимерных материалов имеют существенный недостаток – низкую стойкость к горению. Эта проблема остается нерешенной до настоящего времени как в России, так и во всем мире.

Существует несколько способов замедления процессов горения полимерных материалов, в том числе и материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ). Одним из основных считается введение в состав композиции замедлителей горения. Подбор замедлителей горения является сложной задачей, т.к. единой стройной теории замедления горения полимерных материалов на сегодняшний день не выработано, и поиск рецептуры для каждого изделия осуществляется опытным путем.

Поэтому актуальной задачей является исследование возможности снижения горючести полимерных материалов с применением новых типов замедлителей горения. Одним из наиболее перспективных направлений решения данной проблемы является создание полимерных нанокомпозитов, наполненных наночастицами соединений металлов.

Цель работы. Исследование физико-химических закономерностей влияния соединений металлов на эффект замедления термодеструкции пластифицированного поливинилхлорида и разработка огнезамедляющих композиций с использованием наночастиц соединений металлов.

Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач:

- синтез наночастиц соединений металлов методом контролируемого осаждения из растворов. Установление влияния основных параметров синтеза (рН, температура, время синтеза и пр.) на размер и форму образующихся наночастиц;
- получение и исследование физико-химических характеристик композиционных наноматериалов, содержащих наночастицы соединений металлов;
- изучение особенностей процессов термодеструкции пластифицированного ПВХ, содержащего наночастицы соединений металлов;
- установление взаимосвязи между размерами наночастиц соединений металлов и огнезащитными характеристиками композиций на основе ПВХ.

Научная новизна работы.

Впервые для снижения горючести пластифицированного поливинилхлорида использованы наночастицы соединений цинка (карбонат, оксид, ZnAl-СДГ и пр.) в сочетании с фосфорсодержащим замедлителем горения – полифосфатом аммония.

Установлены основные закономерности синтеза слоистых соединений состава $Me_3Al(OH)_8[(CO_3)_{1/2} \cdot nH_2O]$ ($Me - Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$), проанализировано влияние рН, температуры, времени синтеза, концентрации исходных веществ на формирование слоистой структуры.

Описаны кинетические параметры процессов деструкции композиционных материалов на основе пластифицированного ПВХ и наночастиц соединений цинка.

Предложен возможный механизм замедления горения за счет фосфорилирования пластификатора полифосфатом аммония в присутствии наночастиц оксида цинка.

Установлено синергическое повышение огнестойких характеристик пластифицированного ПВХ, модифицированного полифосфатом аммония и наночастицами оксида цинка.

Практическая значимость. Разработана огнезамедляющая композиция на основе полифосфата аммония и наночастиц оксида цинка, способствующая снижению горючести и термодеструкции пластифицированного ПВХ.

Полученные результаты могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов с повышенной стойкостью к горению.

Личный вклад автора. На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов и формулировании выводов.

Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на Конференции молодых ученых I, II и III Международного форума по нанотехнологии «Rusnanotech» (Москва, 2008, 2009, 2010); Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи "Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций" (Казань, 2010); IV, V и VI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-

МКХТ» (Москва 2008, 2009, 2010); II Высших курсах стран СНГ для молодых ученых, аспирантов и студентов старших курсов по современным методам исследований наносистем и материалов «Синхротронные и нейтронные исследования наносистем» (СИН-нано) (Дубна, 2009); IV Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2012); Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Конструкционные наноматериалы» (Москва, 2010), круглом столе по разделу «Применение наноматериалов и нанотехнологий в ЖКХ» (Москва, 2009); I, II Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва 2010, 2011).

Публикации

Основные материалы диссертации опубликованы в 16 работах, в том числе 4 в научных журналах из перечня ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 141 странице, включая 29 таблиц и 74 рисунка. Библиография насчитывает наименования. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, а также приложения.

Основное содержание работы

Во введении дана краткая характеристика диссертационной работы, обоснована ее актуальность, изложены цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проведен обзор научной литературы, в котором рассмотрены основные стадии процесса горения и деструкции полимерных материалов на примере поливинилхлорида, а также способы снижения их горючести. Изложены сведения о направлениях работ и достигнутых результатах в области использования наночастиц соединений металлов в качестве замедлителей горения полимерных материалов. Отдельное внимание уделено способам получения композиционных полимерных материалов, наполненных наночастицами оксидами, гидроксидами и солями металлов.

Во второй главе описаны методики синтеза и свойства наночастиц оксида, карбоната и бората цинка, двойных слоистых гидроксидов металлов. Перечислены методы исследования наночастиц соединений металлов и полимерных композитов на их основе.

В третьей главе представлены результаты исследования физико-химических характеристик полимерных композиционных материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида, содержащих наночастицы соединений металлов. Предложены механизмы замедления горения пластифицированного ПВХ, содержащего наночастицы соединений металлов. Установлено влияние размеров частиц на огнестойкие характеристики композиции пластифицированного ПВХ.

Методы получения и исследования материалов

В работе наночастицы ZnO , $ZnCO_3$, $2ZnO \cdot 3B_2O_3$, $Zn_3Al(OH)_8[(CO_3)_{1/2} \cdot mH_2O]$ получали методом контролируемого осаждения из раствора.

Композиты на основе поливинилхлорида получали из расплава. Состав композиции: поливинилхлорид (39 масс.%), пластификатор - диоктиловый эфир о-фталевой кислоты (ДОФ) (36 масс %).

Состав композиций замедлителя горения: фосфорсодержащий - полифосфат аммония (ПФА) (23 масс.%); металлсодержащий - ZnO , $ZnCO_3$, $2ZnO \cdot 3B_2O_3$, $Zn_3Al(OH)_8[(CO_3)_{1/2} \cdot mH_2O]$ и др. (2 масс.%).

Исследование полученных материалов проводили с использованием комплекса современных физико-химических методов. Размер, форму и микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JOEL JSM-6460 и JEOL JSM-7700F, просвечивающего электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA, атомно-силового микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT). С помощью последнего также анализировали поверхностные свойства полимерных композиционных наноматериалов. Исследование фазового состава полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре "ДРОН- 3М". Количественный и качественный элементный анализ проводили с помощью приставки рентгеновского микроанализа INCAx-sight (диапазон от В до U с чувствительностью порядка 0,1 %) на микроскопе JOEL JSM-6460. Термический анализ образцов проводили с помощью синхронного термоанализатора NETZSCH STA 443 F3 Jupiter. ИК-спектроскопию проводили на приборе «Specord M80» в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$. В работе также использовались аналитические методики исследования кокосового остатка.

Получение и свойства наночастиц соединений цинка

Метод осаждения из раствора позволяет получать наночастицы соединений металлов разного размера и формы.

С целью получения частиц определенного диапазона размеров установлено влияние температуры, величины рН и концентрации

поверхностно-активных веществ (ПЭГ) на размер и форму частиц ZnO и ZnCO₃. На рисунке 1 приведен график зависимости размеров наночастиц ZnO от концентрации NaOH, полученные с помощью АСМ и СЭМ. Добавление ПЭГ ограничивает рост наночастиц ZnO и приводит к образованию стержней диаметром ~20 нм и длиной ~200 нм (рис. 2а). Для использования в качестве замедлителей горения выбраны диапазоны размеров наночастиц ZnO: 20±6 нм, 50±9нм, 100±20нм (рис. 2б).

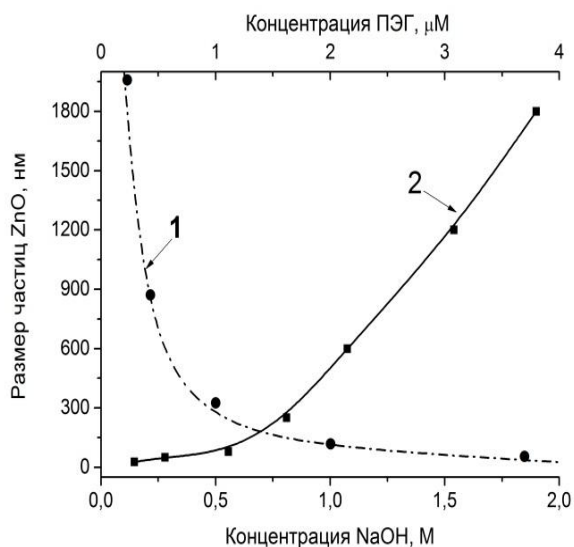


Рис.1 Зависимость размера частиц ZnO от концентрации гидроксида натрия (1), ZnCO₃ от концентрации ПЭГ (2).

Размер частиц ZnCO₃ равен 275±64 нм и не зависит от концентрации карбоната натрия. С добавлением ПЭГ размер частиц уменьшается согласно зависимости приведенной на рисунке 1. Минимальный размер наночастиц ZnCO₃, полученный таким образом составляет менее 20 нм (рис.2в).

Наночастицы 2ZnO•3B₂O₃ получали обработкой наночастиц ZnO (100±20нм) борной кислотой в течении 5 часов.

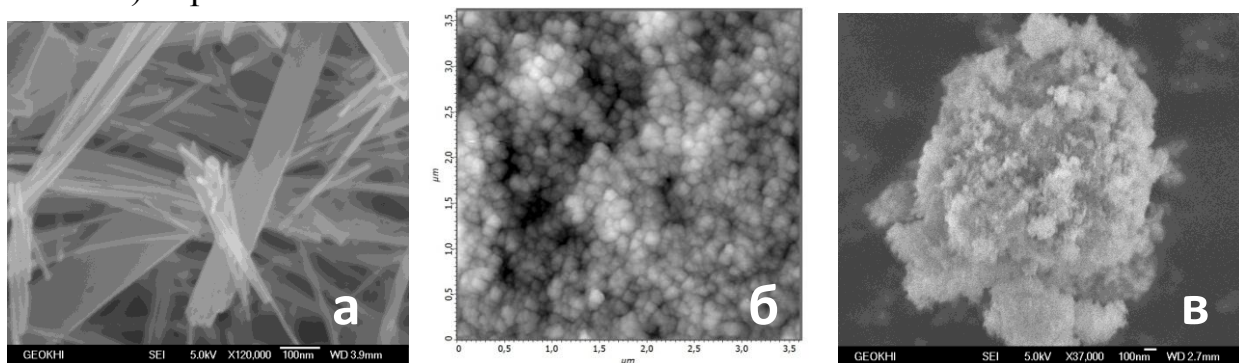


Рис.2.Изображения наночастиц ZnO иZnCO₃.

Качественный состав ZnO, ZnCO₃, 2ZnO•3B₂O₃ подтвержден методом РФА. На рисунке 3 приведены дифрактограммы соответствующих соединений. Результаты РФА ZnO показали наличие трех характерных пиков (2,81, 2,60, 2,47 d(Å)), ZnCO₃ - образование двух кристаллических фаз: карбоната цинка (3,55, 2,75, 1,70 d(Å)) и смеси основного карбоната цинка (6,77, 2,72, 2,48 d(Å)). На всех дифрактограммах отсутствуют рефлексы побочных продуктов реакций: Zn(OH)₂ и других кристаллических соединений цинка (Na₂[Zn(OH)₄],

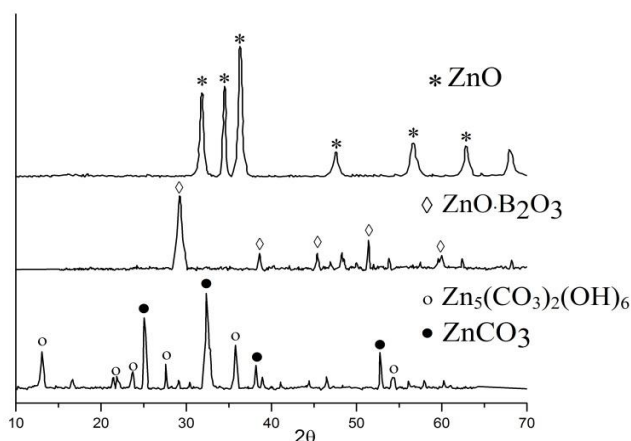


Рис.3. Дифрактограммы ZnO, 2ZnO·3B₂O₃ и ZnCO₃.

Соотношение катионов исходных солей (M²⁺:M³⁺) во многом определяет свойства СДГ. Проведено исследование влияние Me²⁺:Me³⁺ на образование структуры ZnAl-СДГ. На рисунке 4 приведены дифрактограммы образцов ZnAl-СДГ, полученных при различных соотношениями катионов исходных солей (Zn²⁺:Al³⁺) 1:1, 3:1, 6:1, 12:1. Согласно уравнению реакции только при соотношении 3:1 на дифрактограмме наблюдаются пики, характерные для слоистого гидроксида состава Zn₃Al(OH)₈[(CO₃)_{1/2}·mH₂O], в остальных случаях преимущественно формируется оксид и гидроксид цинка, гидроксида алюминия.

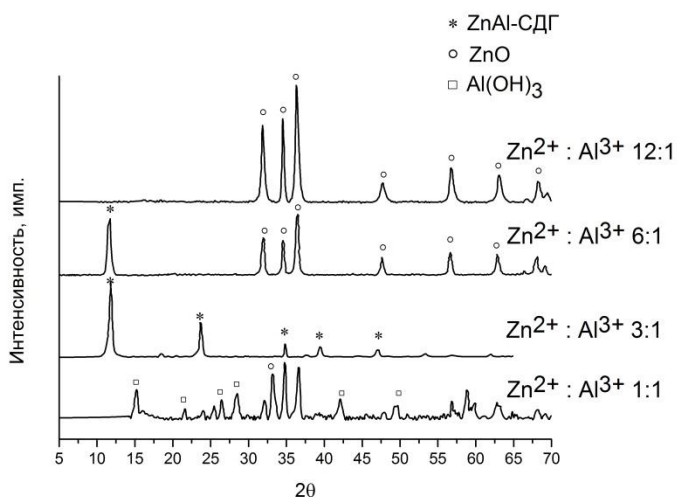


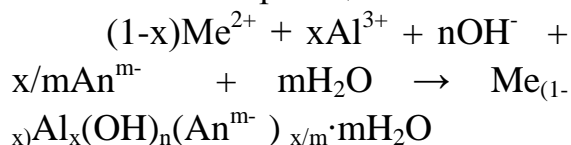
Рис. 4. Дифрактограмма образцов ZnAl-СДГ, полученных при разных концентрациях катионов в исходных растворах

Полученные результаты были подтверждены с помощью РСМА и СЭМ.

Другой важный параметр, влияющий на образование структуры СДГ – время синтеза (время выдерживания осадка в маточном растворе). На рисунке 5 приведены дифрактограммы образцов ZnAl-СДГ, время синтеза которых составило: 2, 8, 14, 18, 24 и 32 часа. В течение первых 8 часов не происходит образование слоистой структуры, наблюдаются широкий пик аморфного гало, соответствующий рентгеноаморфным гидросолям алюминия и слабые пики

Zn₅(OH)₈(CH₃COO)₂·H₂O) и пр.), что подтверждает подобранные параметры синтеза (температура и pH).

Процесс получения слоистых соединений проводили по химической реакции:



Установлено влияние параметров синтеза на образование структуры СДГ.

слоистой структуры. В следующие 10 часов происходит формирование слабокристаллических слоев Zn и Al, причем промежуточными продуктами является оксид цинка и гидроксид алюминия. Для образца ZnAl-СДГ, время синтеза которого составило 24 часа, наблюдаются кратные пики слоистой структуры, из чего можно сделать вывод, что этого времени достаточно для образования ZnAl-СДГ. В дальнейшем происходит только увеличение степени кристалличности СДГ.

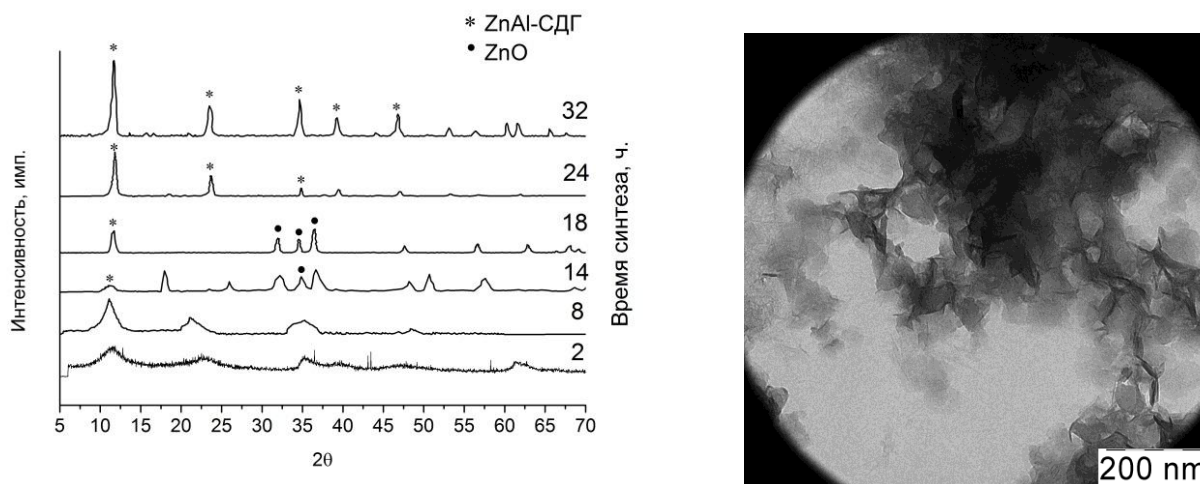


Рис.5. Дифрактограммы образцов ZnAl-СДГ, полученных при различном времени синтеза и изображение ZnAl-СДГ, полученное с помощью ПЭМ (температура синтеза -80°C).

Влияние температуры синтеза также исследовалось в работе. Выдерживание в течении 40 часов растворов сульфата цинка и алюминия, гидроксида и карбоната натрия при комнатной температуре не приводит к

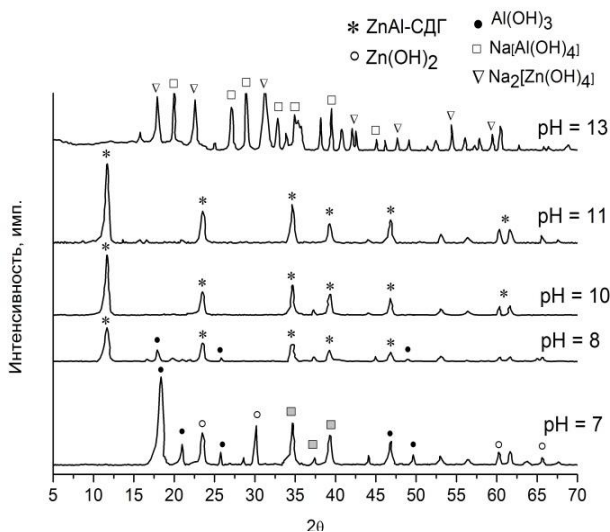


Рис. 6. Дифрактограмма для образцов CuAl-СДГ с различным значением pH.

образованию СДГ. С использованием рентгенофазового анализа была установлена оптимальная температура синтеза СДГ - 80°C , полученные результаты подтверждены методом ПЭМ.

Структура СДГ формируется исключительно в сильнощелочной среде, это связано с необходимостью образования гидроксидных слоев в процессе синтеза. С помощью РФА было установлено, что формирование структуры ZnAl-

СДГ происходит в широком диапазоне значений величины рН, от 8 до 12 (рис.6). Если в значение рН меньше 8, то преимущественно происходит образование гидроксида алюминия, после чего не происходит формирования слоистой структуры. При величине рН больше 12 происходит растворение гидроксида алюминия с образованием алюминат-ионов ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) и производных тетрагидроксиалюмината натрия (NaAlO_2 и $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$).

Аналогичные закономерности были установлены для слоистых структур MgAl -СДГ и CuAl -СДГ.

Исследование физико-химических характеристик пластифицированного ПВХ, содержащего наночастицы соединений цинка

При горении и деструкции пластифицированного ПВХ протекают сложные процессы, поэтому способы снижения горючести должны быть направлены на различные механизмы подавления этих процессов, а вводимые

замедлители горения действовать синергетически.

С целью исследования физико-химических характеристик полученных полимерных композиций проводили ТГ-ДСК анализ (рис.7).

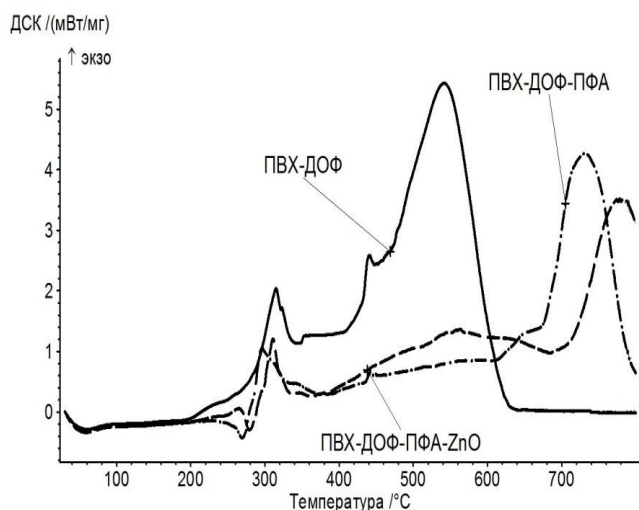


Рис. 7. ДСК-анализ композиций на основе ПВХ.

Термическое разложение пластифицированного ПВХ протекает в две стадии. Первая – процесс интенсивного дигидрохлорирования ПВХ и разложение ДОФ (пик – 302°C при скорости 24,85 масс.%/мин), что подтверждает высокие значения

потери массы образца (80%). Вторая – крекинг продуктов разложения (пик - 540°C), с 98% потерей массы к 620°C. Разложение композиций, содержащих ПФА и наночастицы ZnO , ZnCO_3 , $2\text{ZnO}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$, $\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8[(\text{CO}_3)_{1/2}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$, также происходит в две стадии, однако температурные интервалы и скорости разложения первой и второй стадии значительно отличаются от пластифицированного ПВХ (таблица 1).

Все исследуемые добавки приводят к существенным изменениям процесса разложения пластифицированного ПВХ.

Наночастицы соединений цинка активно препятствуют потере массы образца, температура потери 50% массы увеличивается более чем на 50°C, а

общая потеря массы для первой стадии с 80 до 50-60% по сравнению с

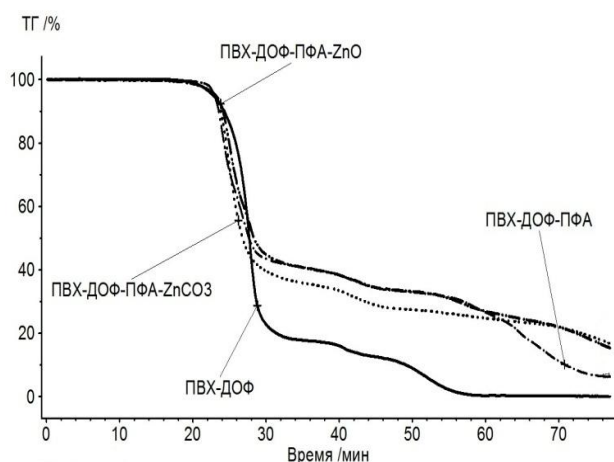


Рис. 8. Графики зависимости потери массы от температуры.

пластифицированным ПВХ. Наночастицы ZnO способствуют максимальному сокращению потери массы с 65 до 51% по сравнению с композицией «пласт. ПВХ-ПФА». При использовании наночастиц соединений цинка наблюдается синергетическое (неаддитивное) сокращение потери массы полимерных композиций.

Исследуемые добавки приводят к изменению суммарной ΔH реакций, проходящих в указанных температурных

интервалах. Соответствующие значения ΔH и ΔC_p приведены в таблице 1.

Таблица 1

Термодинамические характеристики композиций на основе ПВХ

Образец	Температурный интервал, °С	ΔH^* , Дж/г	ΔC_p , Дж/г·К
Пласт.ПВХ.	200-340	357	13,03
	400-620	3912	24,37
пласт. ПВХ-ПФА	250-340	167	7,17
	590-780	1583	20,49
пласт. ПВХ-ПФА- $2ZnO \cdot 3V_2O_3$	250-340	112,0	6,89
	660-800	720	15,24
пласт. ПВХ-ПФА- $ZnCO_3$	250-340	90	3,88
	680-800	706	13,18
пласт. ПВХ-ПФА- ZnO	250-340	87	7,38
	650-800	820	276
пласт. ПВХ-ПФА- $ZnAl$ -СДГ	230-340	153	7,97
	500-680	826	14,22

*определены из ДСК кривых, фактически это площадь под кривой с учетом базовой линии.

Тепловыделение в интервале интенсивного термического разложения (250-340°С) композиций «пласт. ПВХ-ПФА- $ZnCO_3$ »и «пласт. ПВХ-ПФА- ZnO » практически в 5 раз меньше, чем «пласт.ПВХ», и в 2 раза, чем «пласт. ПВХ-ПФА». Наночастицы ZnO , $ZnCO_3$ наиболее эффективно замедляют процесс

деструкции сдвигая начальную температуру разложения и тепловой эффект в область более высоких температур.

Согласно данным ДСК-ТГА композиции «пласт. ПВХ-ПФА-ZnAl-СДГ» добавка ZnAl-СДГ не способствует значительному снижению горючести полимера. Это объясняется тем, что температурные интервалы разложения пластифицированного ПВХ (240-275⁰С) и СДГ (ок.110⁰С) не совпадают, кристаллизационная вода выделяется до начала интенсивного термического разложения ПВХ, неравномерным распределением тонких (2-3 нм) и длинных пластинок (до 300 нм) ZnAl-СДГ в матрице полимерного материала. Слоистые соединения могут быть использованы в качестве замедлителей горения для других полимерных материалов, температуры интенсивного разложения которых находятся в области 110-130⁰С.

Кинетические параметры термоокислительного разложения композиций определялись методом ТГА и ДСК. Все значения рассчитывались по неизотермическим моделям. В таблице 2 приведены результаты расчета кинетических параметров процесса разложения полимерных композиций.

Таблица 2

Кинетические параметры процесса деструкции композитов на основе ПВХ

Образец	T, °C	Ea, кДж/моль (ТГА) Метод Фридмана	Порядок реакции, n (ДСК)	Ea, кДж/моль (ДСК)
пласт. ПВХ	200-360	98	1,92	96±8
	400-620	112		
пласт. ПВХ-ПФА- 2ZnO•3B ₂ O ₃	250-340	142	1,22	134±12
	340-700	246	-	-
пласт. ПВХ-ПФА- ZnO	250-340	197	1,02	180±14
	340-700	260	-	-
пласт. ПВХ-ПФА	250-340	164	0,6	129±11
	340-700	-	-	-
пласт. ПВХ-ПФА- ZnCO ₃	250-340	181	1,15	172±14
	340-700	280	-	-

Дробный порядок реакции свидетельствует о сложных процессах, проходящих при постоянном нагревании композитов. Энергия активации для второго интервала температур вычислена достаточно условно и имеет большую погрешность расчетов и определения начальных данных.

В таблице 3 приведены значения других важных огне- и термостойких характеристик исследуемых композиций. Исследование процесса карбонизации пластифицированного ПВХ, содержащего наночастицы, показало увеличение выхода коксового остатка для всех композиций.

Дальнейший термолиз при более высоких температурах (300, 400, 600⁰С) не изменяет характер поведения замедлителей горения. Пластифицированный ПВХ практически полностью графитизируется при температуре 700⁰С, в отличие от композиций, содержащих в качестве замедлителей горения ПФА-ZnO и ПФА-ZnCO₃, коксовое число которых при 700⁰С равно 24% и 23% соответственно. Соединения металлов проявляют синергетическое действие совместно с фосфорсодержащими веществами по влиянию на процессы карбонизации. Величина КЧ превышает аддитивную сумму остатков ПВХ, ПФА и металлсодержащих добавок.

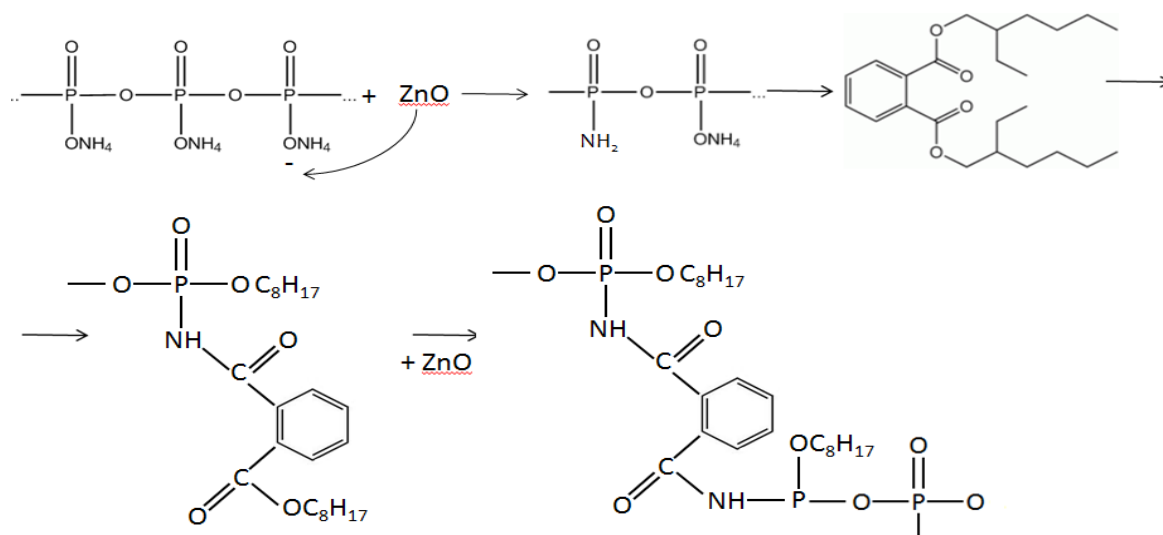
Таблица 3

Огнестойкие характеристики композиций на основе ПВХ

Образец	КЧ, %	ΔКЧ**, %	Скорость горения мм/мин
пласт. ПВХ	11,8±1,3	-	52,3
пласт. ПВХ-ПФА	33,2±1,1	56,6	32
пласт. ПВХ-ПВХ-ZnO	38,6±1,2	54,1	25
пласт. ПВХ-ПФА-ZnCO ₃	38,2±0,9	58,0	26
пласт. ПВХ-ПФА- 2ZnO•3V ₂ O ₃	39,0±1,2	54,5	28

** это вклад замедлителя горения в общее значение КЧ.

Предположительный механизм эффективного действия может заключаться в реакции фосфорилирования ДОФ в присутствии ZnO, которая протекает по следующей схеме:



Это способствует возрастанию температуры начала разложения ДОФ. Образование связи $-\text{CO}-\text{NH}-$ ($1640-1720 \text{ см}^{-1}$) и отсутствие $\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ ($990-970 \text{ см}^{-1}$) подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Методом ТГ-ДСК установлена зависимость эффективной энергии активации от размера наночастиц ZnO , используемых в качестве замедлителя горения пластифицированного ПВХ. Для полученных зависимостей характерен максимум значений эффективной энергии активации $180 \pm 14 \text{ кДж/моль}$ и суммарной энтальпии реакции 90 Дж/г для размера частиц оксида цинка $100 \pm 20 \text{ нм}$. Экспериментальные термограммы разложения соответствующих композиций показаны на рисунке 9.

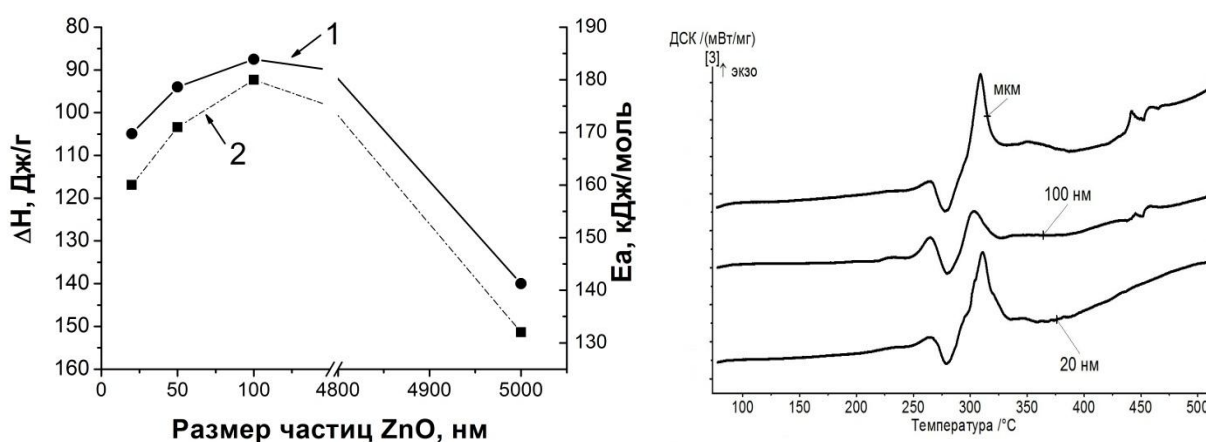


Рис. 9. График зависимости суммарной энтальпии реакции (1) и энергии активации (2) и от размера частиц ZnO . Соответствующие термограммы.

На рисунке 10 приведены результаты ТГ-ДСК образцов содержащих наночастицы (ок. 100 нм.) и микрочастицы (5-10 мкм) оксида цинка.

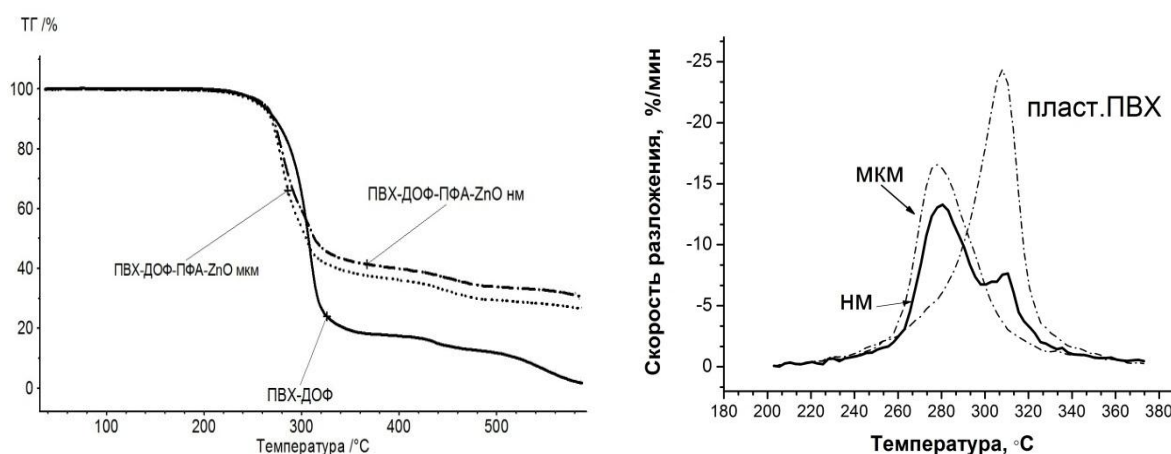


Рис. 10. Графики зависимости потери массы и скорости разложения от температуры композиций на основе пластифицированного ПВХ.

На первом этапе интенсивной термоокислительной деструкции (170-250°C) микрочастицы оксида показывают большую эффективность огнезамедляющего действия, чем наночастицы. Это объясняется тем, что некоторые соединения переходных металлов, в т.ч. и Zn^{2+} способствуют ускорению реакции дегидрохлорирования ПВХ, что приводит к быстрой потере массы.

На второй стадии (250-300°C) на кривых зависимости потери массы от температуры наблюдается заметная эффективность огнезамедляющего действия наночастиц оксида цинка по сравнению с макрочастицами. Это

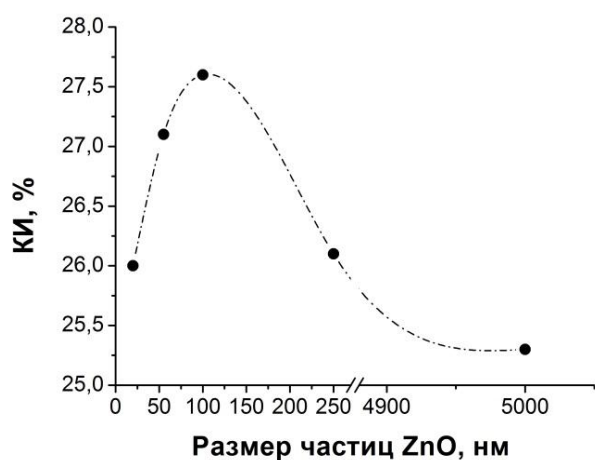


Рис.11. График зависимости значения кислородного индекса от размеров частиц оксида цинка

связано с тем, что при температуре выше 300°C происходят процессы сшивки пластифицированного ПВХ, которые ускоряются под влиянием электрофильных веществ ($ZnCl_2$ и ZnO). В этом случае наночастицы являются катализаторами структурирования ПМ и ингибиторами процесса горения.

С целью исследования влияния размера частиц ZnO на огнестойкие характеристики пластифицированного ПВХ,

установлена зависимость величины кислородного индекса (КИ) от размеров частиц имеет ярко выраженное гало в области средних размеров частиц от 70 до 120 нм (рис.11).

Крупные частицы являются каркасом решётки, а мелкие стабилизаторами. Эффективной по кислородному индексу и коксовому остатку является композиция на основе поливинилхлорида, содержащая наночастицы оксида цинка размером 100 ± 20 нм.

Выводы

1. Определены параметры синтеза ZnO и ZnCO₃. Установлен экспоненциальный характер зависимости размера частиц ZnO от концентрации OH⁻, минимальный средний размер частиц ZnO равен $32,85 \pm 3,4$ нм. ПЭГ влияет на форму частиц и способствует ориентированному росту кристаллов ZnO (наностержни диаметр около 20 нм и длиной до 300 нм). Размер наночастиц ZnCO₃ равен 275 ± 64 нм и не зависит от исходной концентрации CO₃²⁻. ПЭГ способствует уменьшению среднего размера частиц ZnCO₃ до 20 ± 5 нм.

2. Установлены основные закономерности синтеза слоистых двойных гидроксидов состава Me₃Al(OH)₈[(CO₃)_{1/2}·mH₂O] (Me – Zn²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺). Параметры синтеза ZnAl-СДГ: соотношение исходных катионов Zn²⁺:Al³⁺ 3:1, время синтеза – 24 часа, pH 8-12, температура синтеза - 80°C.

3. Определены кинетические параметры процесса термоокислительной деструкции композиций ПВХ. Композиции, содержащие наночастицы соединений цинка, имеют более высокие эффективные энергии активации, по сравнению с пластифицированным ПВХ.

4. Показано, что наночастицы соединений металлов (ZnO, ZnCO₃, 2ZnO·3V₂O₃) замедляют процесс термоокислительной деструкции пластифицированного ПВХ, снижая максимальную скорость разложения (на 20 %) и приводят к многократному увеличению выхода карбонизированного остатка (до 4х раз).

5. Предложен возможный механизм термодеструкции пластифицированного ПВХ. Наночастицы ZnO выступают в качестве катализатора процесса фосфорилирования как ДОФ, так и ПВХ.

6. Установлен размерный эффект влияния частиц соединений цинка на энергию активацию, теплоту реакции разложения и огнестойкие характеристики композиции на основе пластифицированного ПВХ. Для всех зависимостей характерен максимум значения при размере частиц ZnO 100 ± 20 нм.

7. Выявлено антагонистическое действие компонентов смеси полифосфата аммония и MeAl-СДГ на эффект замедлителя горения пластифицированного ПВХ.

8. Разработаны эффективные огнезамедляющие композиции на основе полифосфата аммония и наночастиц ZnO (КИ – 27,6, КЧ - $38,6 \pm 1,2$, скорость горения – 25 мм/мин, E_a - 180 ± 14 , ΔH - 90 Дж/г). Показана перспективность использования наночастиц соединений металлов в качестве синергетических замедлителей горения для пластифицированного поливинилхлорида.

Опубликованные работы

Статьи в изданиях из перечня ВАК:

1. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В., Праведникова О.Б., Дутикова О.С., Гальбрайт П.С. Огнестойкие полимерные нанокомпозиты на основе оксидов и гидроксидов металлов // Хим. технология. 2009, Т. 10. № 12, с. 706 - 712.

2. Праведникова, О.Б., Дутикова О. С., Королева М. Ю., Серцова А. А., Карелина И.М., Гальбрайт Л.С., Юртов Е.В. Влияние наноразмерных частиц соединений металлов на огнезащитные свойства пластифицированного поливинилхлорида // Химические волокна. 2009, № 2, с. 58-59.

3. Праведникова, О.Б., Дутикова О.С., Серцова А.А., Карелина И.М., Гальбрайт Л.С. Наноразмерные частицы оксида цинка и двойные слоистые гидроксиды металлов как эффективные компоненты огнезамедлительных систем для пластифицированного поливинилхлорида // Пластические массы. 2009, № 5, С. 27 – 30.

4. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Влияние концентрации катионов металлов на образование структуры слоистых двойных гидроксидов // Хим. технология. 2011, № 4, с. 232-236.

Другие публикации:

5. Юртов Е.В., Серцова А.А. Сканирующая зондовая микроскопия для исследования свойств наноматериалов. М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010.- 148 с.

6. А.А. Серцова, М.Ю. Королева, Е.В. Юртов, О.С. Дутикова, Л.А. Гальбрайт Разработка наноструктурированных соединений металлов для получения полимерных нанокомпозитов с повышенными огнестойкими свойствами // Сборник тезисов докладов научно-технических секций Международного форума по нанотехнологиям Rusnanotech'08, том.3, секция 4.3, доклад 038 (3 стр.).

7. А. А. Серцова, М. Ю. Королева, Е. В. Юртов Синтез наноразмерных добавок для уменьшения горючести полимерных материалов // Успехи в химии и химической технологии. Сб. научных трудов. Том XXII, №8. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2008. с.- 45-47.

8. Юрикова Ю.Ю., Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез и исследование влияния наноструктурированного оксида цинка на снижение горючести пластифицированного поливинилхлорида // Труды Междунар. форума по нанотехнологиям Rusnanotech'09, Москва, 6-8 окт. 2009 г., с. 452-454.

9. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез и исследование двойных слоистых гидроксидов //Труды Междунар. форума по нанотехнологиям Rusnanotech'09, Москва. 6-8 окт. 2009 г. с. 677-679.

10. Юрикова Ю.Ю., Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение и исследование свойств наночастиц оксида цинка для снижения горючести полимерных материалов // Сб. научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», 2009, Т. XXIII, № 8, с. 96-100.

11. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез наночастиц оксидов и гидроксидов металлов для снижения горючести полимерных материалов // Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии", 2009, Т. XXIII, № 3, с. 67-72.

12. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез двойных слоистых гидроксидов для повышения огнестойких свойств нанокompозитов на основе пластифицированного поливинилхлорида // Сб. научных трудов «Успехи в химии и химической технологии», 2009, Т. XXIII, № 9, с. 100-104.

13. Серцова А.А., Черников В.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Исследование влияния условий синтеза на формирование структуры слоистых двойных гидроксидов // Сб. научных трудов "Успехи в химии и химической технологии", 2010, Т. XXIV, № 7, с. 107-110.

14. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В. "Огнестойкие полимерные нанокompозиты на основе слоистых двойных гидроксидов", Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи "Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций", Казань, 10-12 ноября 2010 г. – с. 173.

15. А. А. Серцова, Е. В. Юртов. Полимерные нанокompозиты функционального назначения // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Сб. учеб.-метод. материалов 1-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по темат. направлению деятельности нац. нанотехнол. сети. - М., 2011. - С. 17-27.

16. А. А. Серцова, Е. В. Юртов. Зондовая микроскопия в исследовании наноматериалов // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Сб. учеб.-метод. материалов 2-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по темат. направлению деятельности нац. нанотехнол. сети. - М., 2011. - С. 31-44.