

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
чл.- корр. РАН, профессор,
доктор химических наук
Юртов Е. В

Москва – 2019

Содержание

| | |
|--|-----------|
| Список сокращений и условных обозначений | 5 |
| Введение..... | 6 |
| 1.Литературный обзор | 10 |
| 1.1 Физико-химические закономерности процессов горения и | 10 |
| термического разложения полиэфирных смол | 10 |
| 1.1.1. Термическая стабильность полиэфирных смол | 10 |
| 1.1.2. Термоокислительная деструкция полимерных композиционных материалов | 13 |
| 1.1.3. Горение полимерных композиционных материалов | 15 |
| 1.2 Способы снижения горючести полимерных композиционных материалов | 18 |
| 1.3 Виды антипиренов | 19 |
| 1.3.1. Галогенсодержащие замедлители горения..... | 19 |
| 1.3.2. Фосфорсодержащие замедлители горения..... | 20 |
| 1.3.3. Металлосодержащие замедлители горения..... | 21 |
| 1.3.4. Наночастицы соединений металлов | 24 |
| 1.3.5. Синергетический эффект разных типов замедлителей горения | 28 |
| 1.4 Синтез наночастиц соединений металлов | 32 |
| 1.4.1. Синтез наночастиц оксида магния..... | 33 |
| 1.4.2. Синтез наночастиц оксида цинка..... | 36 |
| 1.4.3. Синтез наночастиц соединений металлов, покрытых оболочкой оксида кремния | 39 |
| 1.5 Водонаполненные полимерные материалы..... | 43 |
| 1.6 Получение полимерных композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол..... | 44 |
| Выводы по обзору литературы..... | 47 |
| 2. Методическая часть..... | 48 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 2.1. | Реактивы и материалы | 48 |
| 2.2. | Методика эксперимента | 49 |
| 2.2.1. | Получение наночастиц оксида магния | 49 |
| 2.2.2. | Получение наночастиц оксида магния с оболочкой оксида кремния | 53 |
| 2.2.3. | Получение наночастиц оксида цинка | 55 |
| 2.2.4. | Получение стабильной обратной эмульсии | 56 |
| 2.2.5. | Получение композиционных наноматериалов на основе НПЭС | 57 |
| 2.2.6. | Методы исследований наночастиц и композиционных материалов .. | 58 |
| 3. | Экспериментальная часть | 65 |
| 3.1. | Исследование свойств полученных наночастиц | 65 |
| 3.1.1. | Исследование свойств наночастиц оксида магния | 65 |
| 3.1.2. | Модификация оксида магния..... | 74 |
| 3.1.3. | Исследование наночастиц оксида цинка | 79 |
| 3.1.4. | Исследование свойств обратной эмульсии на основе ненасыщенной бесстирольной полиэфирной смолы | 84 |
| 3.2. | Исследование полученных нанокompозитов..... | 89 |
| 3.2.1. | Исследование степени распределения наночастиц в матрице | 90 |
| 3.2.2. | Исследование полученных композитов методом СЭМ..... | 94 |
| 3.3. | Исследование огне- и термостойких свойств полученных наноматериалов на основе полиэфирной смолы | 96 |
| 3.3.1. | Влияние наночастиц оксидов металлов и воды на огне- и термостойкие свойства композиционных материалов на основе НПЭС | 97 |
| 3.3.2. | Влияние наночастиц оксидов металлов и ПФА на огне- и термостойкость композиционных материалов на основе НПЭС | 103 |
| 3.3.3. | Исследование огнестойкости полученных образцов методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии | 106 |
| 3.3.4. | Исследование свойств карбонизированного остатка..... | 109 |

| | | |
|--------------------------------|---|------------|
| 3.4. | Исследование механических свойств полученных композиций | 115 |
| 3.4.1. | Испытание на растяжение | 116 |
| 3.4.2. | Испытание на сжатие полученных композиций | 118 |
| 3.4.3. | Испытание на изгиб полученных композиций | 120 |
| 3.5. | Размерный эффект при применении наночастиц оксида магния и цинка для повышения огне- и термостойких свойств нанокompозитов на основе ненасыщенных полиэфирных смол..... | 121 |
| Выводы | | 125 |
| Список литературы | | 127 |

Список сокращений и условных обозначений

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИК-Фурье – инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием

КМ – композиционные материалы

КО – коксовый остаток

КЧ – коксовое число

КИ – кислородный индекс

НПЭС – ненасыщенная бесстирольная полиэфирная смола

НЧ – наночастицы

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПМ – полимерные материалы

ПММА – полиметилметакрилат

ПС – полистирол

ПФА – полифосфат аммония

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭС – полиэтилсилоксан

РФА – рентгенофазовый анализ

СТАВ – цетилтриметиламмония бромид

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТСМ – трихлормеламин

ТЕОС – тетраэтоксисилан $(C_2H_5O)_4Si$

MWCNT – многослойные углеродные нанотрубки

Введение

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 отраслей. Тем не менее, такие материалы характеризуются низкой устойчивостью к открытому пламени и высоким температурам. При горении полиэфирные смолы подвергаются деструкции с образованием токсичных газообразных углеводородных соединений. Кроме того, их горение сопровождается образованием капель расплавленного полимера, что способствует стремительному увеличению площади возгорания. При этом полимерный материал теряет порядка 80% своей массы. Это значительно ограничивает более масштабное использование полимерных композиционных материалов в областях с повышенными требованиями, предъявляющих повышенные требования к показателям пожарной опасности и горючести материалов.

Существует несколько основных подходов к проблеме снижения горючести и повышения термической стабильности полимерных композиционных материалов, в том числе на основе полиэфирных смол. Интенсивное развитие в этой области получили исследования, направленные на разработку новых типов замедлителей горения – антипиренов. Влияние антипиренов 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 радиохимическим и химическим отверждением.
- Определить огне- и термостойкие характеристики полученных материалов, содержащих наночастицы оксидов магния и цинка.
- Определить механические свойства полученных нанокомпозитов, 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, 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 и полифосфат аммония. Использование в разработанных композициях оксидов металлов 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 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.

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 2018);

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 рецензируемых 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.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, в особенности зав. кафедрой и научному руководителю Юртову Е.В. за консультации и помощь в планировании экспериментов и преподавателю кафедры кандидату химических наук Серцовой А.А. за ценные советы.

1. Литературный обзор

1.1 Физико-химические закономерности процессов горения и термического разложения полиэфирных смол

1.1.1. Термическая стабильность полиэфирных смол

Полиэфирные смолы являются поликонденсационными полимерами, образующимися в результате взаимодействия основных кислот и многоатомных спиртов.

К полиэфирам относят полимеры, элементарными звеньями которых являются простые эфирные или сложноэфирные кислородсодержащие группы.

Сложные поли- или олигоэфиры подразделяются на насыщенные без кратных двойных связей и ненасыщенные с реакционноспособной двойной связью $-R-CH=CH-R-$, полученные в результате реакции поликонденсации непредельных или ненасыщенных двухосновных кислот с многоатомными спиртами.

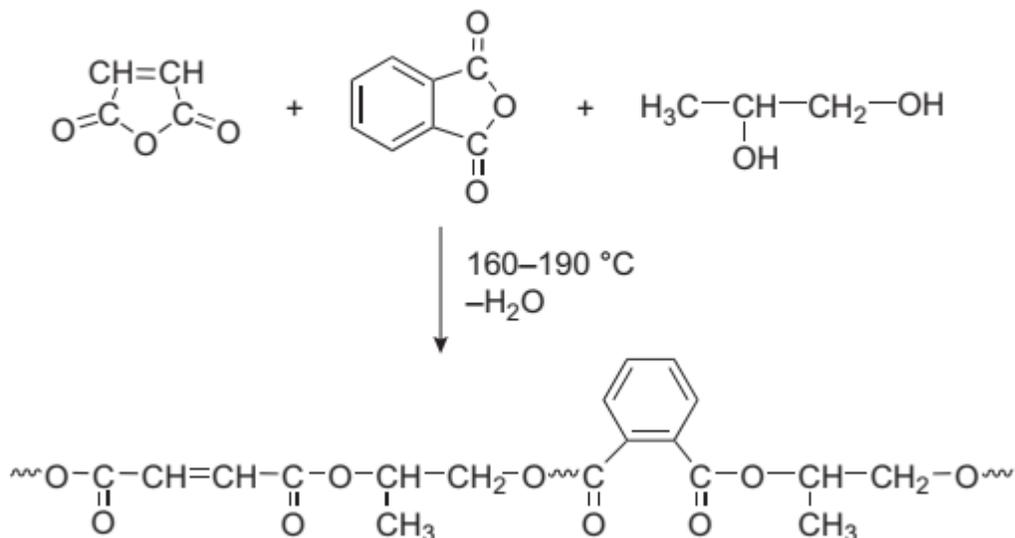


Рис.1. Синтез ненасыщенного полиэфира из фталевого ангидрида, малеинового ангидрида и пропиленгликоля

Ненасыщенная полиэфирная смола является горючим материалом и может выделять много тепла, дыма и токсичных газов во время процесса сгорания, поэтому она становится потенциально пожароопасной. Огнестойкость является важным показателем для оценки производительности и применения ненасыщенной полиэфирной смолы.

Для придания термостабильности смола смешивается с термически стабильными группами с целью улучшения ее температурных характеристик за счет увеличения количества энергии активационнонеобходимого для начала термического разложения [1,2]. Факторы, влияющие на термостабильность полимерных композиционных материалов на основе ненасыщенной смолы, зависят не только от температурной стабильности полимера, но и от степени и типа дисперсных компонентов, их адгезии и формы [3]. При подводе тепла и при наличии термостойких усиливающих агентов полимерные композиты обычно переходят в эластичное состояние из стеклообразного. Дальнейший нагрев может поддерживать реакции сшивки между оставшимися реакционными группами, что приводит к начальному увеличению модуля прочности композита с последующим его уменьшением вследствие реакций разрыва цепи, в зависимости от химического состава полимера и условий окружающей среды. Также может произойти потеря захваченной влаги и образование летучих веществ. Следовательно, изменения химических и физических свойств матрицы полимера вызывает деградацию композитных материалов, что приводит к усадке композита, образованию микротрещин, пустот, расслоению композитных слоистых материалов и т. д. Первоначально окисление происходит в поверхностном слое до появления трещин вследствие усадки композита. Эти трещины открывают пути проникновения кислорода в полимерную матрицу и приводят к более интенсивному окислению, которое может продолжаться до полного окисления полимера. Однако в случае армированных волокном полимерных композитов выравнивание волокон

параллельно открытой поверхности может препятствовать продвижению окисленного слоя к внутренней части композита. Таким образом, окисленный поверхностный слой может действовать как физический барьер, задерживая диффузию кислорода и защищая объемный полимер от дальнейшего окисления [4].

Усредненные показатели физико-технических свойств композиционных материалов на основе полиэфирной смолы, показаны в работе [5], приведены в таблице 1.

Таблице 1.

| Физико-технические свойства | Единицы измерения | Показатели |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Средняя плотность | кг/м ³ | 2200-2400 |
| Предел прочности при сжатии | Мпа | 80-100 |
| Предел прочности при растяжении | Мпа | 7-9 |
| Предел прочности при изгибе | Мпа | 33-35 |
| Модуль упругости при сжатии | Мпа | (2,8-3,6)10 ⁴ |
| Коэффициент Пуассона | - | 0,20-0,23 |
| Удельная ударная вязкость | Дж/м ² | 0,20-0,25 |
| Линейная усадка при отверждении | % | 0,1 |
| Водопоглощение за 24 часа | % | 0,01 |

| | | |
|----------------------------|----------|-----------|
| Теплостойкость по Мартенсу | °С | 80-90 |
| Теплопроводность | Вт/(м×К) | 0,62-0,80 |
| Морозостойкость (не ниже) | Циклы | 300 |
| Показатель горючести | - | 1 |

1.1.2. Термоокислительная деструкция полимерных композиционных материалов

Деструкция полимеров – это разрыв связей молекулы. Различают физическую и химическую деструкции. Физическую деструкцию подразделяют на:

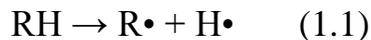
- термическую;
- фотохимическую;
- радиационную;
- механохимическую.

Химическая деструкция вызывается действием химических реагентов.

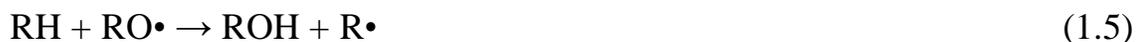
Одновременное действие некоторых факторов обычно приводит к увеличению скорости процесса деструкции, например, при старении полимерных материалов в реальных условиях. Понимание процессов термической и термоокислительной деструкции полимерных материалов необходимо для создания промышленно важных материалов, так как их использование связано с воздействием повышенных температур и наличием контакта с воздухом [6].

Основные типы деструкции, например, термоокислительная, следуют аналогичному механизму, и включающие в себя основные этапы: инициирование, рост и обрыв полимерной цепи [7].

А. Начало термического разложения происходит вследствие отрыва атома водорода из полимерной цепи в результате нагрева или облучения светом, при этом образуются свободные радикалы ($R\cdot$ и $H\cdot$):



В. Процесс деструкции может включать в себя множество реакций, и одна из них представляет собой реакцию свободного радикала ($R\cdot$) и кислорода (O_2) с образованием пероксидного радикала ($ROO\cdot$), который затем может оторвать атом водорода у другой полимерной цепи с образованием гидропероксида ($ROOH$) и, таким образом, образовать свободный радикал ($R\cdot$). Гидропероксид далее может образовать два новых свободных радикала ($RO\cdot$), ($\cdot OH$), которые будут инициировать реакцию.



С. Прекращение деструкции достигается путем связывания свободных радикалов случайным образом или с помощью стабилизаторов.

Таким образом, скорость процесса зависит от того, насколько легко можно удалить водород из полимерной цепи.

В результате термической деструкции полиэфирной смолы происходит распад сложноэфирных групп, в результате чего образуются оксиды углерода, терефталевая кислота, ацетальдегид (рис. 2) [8]:

В меньшем количестве образуются бензойная и ацетилбензойная кислоты, ангидриды, ацетофенон, кетоны, этилен, ацетилен, метанол.

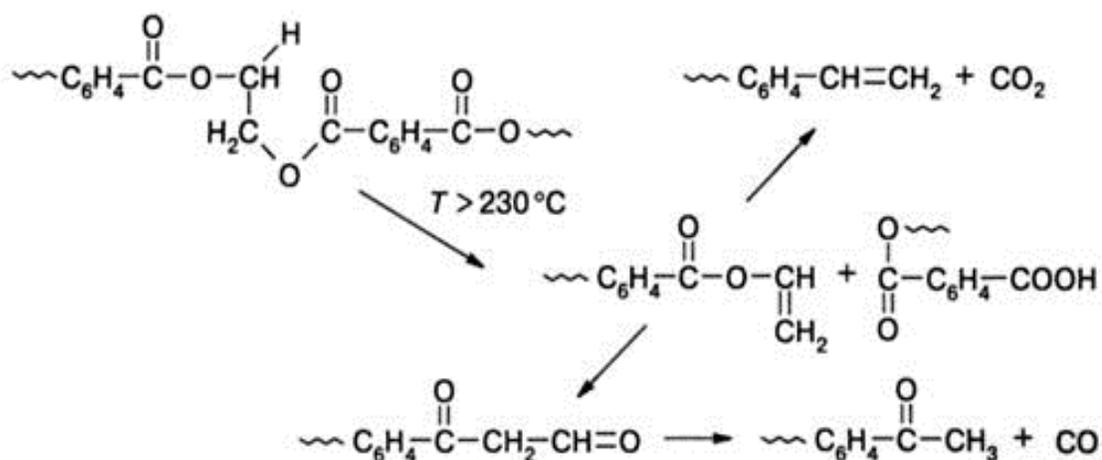


Рис . 2. Термическая деструкция полиэфирной смолы.

1.1.3. Горение полимерных композиционных материалов

Пожарная опасность значительно осложняет применение полимерных материалов в разных отраслях промышленности и в быту. Пожароопасность характеризуется следующими факторами:

- дымообразованием;
- горючестью;
- токсичностью образующихся газов.

Дымообразование при разложении и горении полимерных материалов происходит вследствие физических процессов образования агрегированных частиц в результате слипания и химических процессов деструкции и окисления, связанные с воздействием высокой температуры. Опасность образования дыма для людей в условиях пожара связана с разложением газообразной дисперсионной среды и токсичностью продуктов горения, что представляет собой главную причину летальных исходов при пожарах [9].

Горючесть – это способность материала гореть, воспламениться, вызывая пожар или горение. Показателями являются температура воспламенения, скорость горения и распространения пламени по поверхности материала и условия процесса горения, такие как содержание необходимого для горения окислителя и горючего вещества, кислородный индекс, температурный индекс.

По сравнению с процессом горения газа горение конденсированных веществ, например, горение полимерных материалов, является гетерофазным процессом. В предпламенной газовой зоне возникают экзотермические или эндотермические химические реакции. Химические реакции также происходят в конденсированной фазе при относительно низких температурах.

Рассматривать процесс горения полимерных материалов можно как определенную последовательность стадий, включающих в себя процессы возгонки и реакции горения, сосредоточенные в газовой фазе, а также процессы деструкции и термического распада, протекающие в твердой фазе. Принято выделять пять зон горения полимерных материалов (рис. 3):

1. зона пиролиза (приповерхностный слой);
2. поверхностная зона (поверхностный слой);
3. предпламенная (газовая) зона;
4. зона пламени;
5. зона догорания.

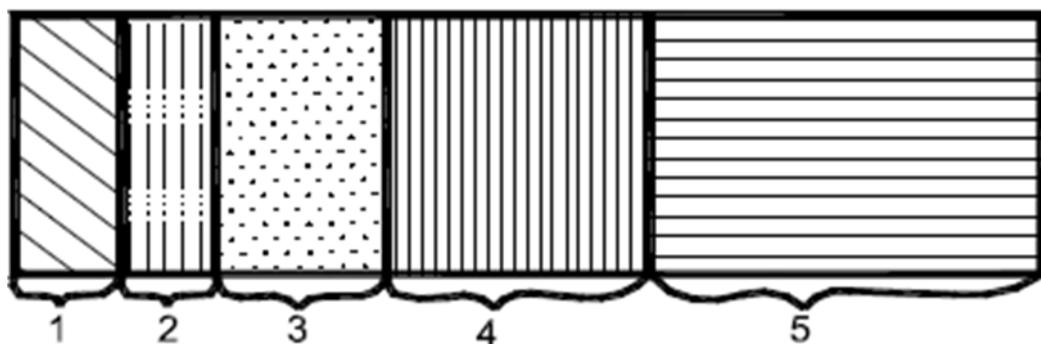


Рис.3. Схема процесса горения (по зонам)

На рисунке 1 схематически изображены зоны процесса горения, каждой из них соответствует своя временная стадия. Стадии протекают последовательно и представляют собой нагрев полимерного материала с его последующей деструкцией: воспламенением продуктов термического распада полимерного материала, горением образовавшихся газов, а также догоранием.

1. Конденсированная фаза характеризуется прогревом до температуры начала физико-химического превращения полимерного материала. Обычно это первичные реакции деструкции (деполимеризация, дегидратация и др.).

2. В поверхностном слое происходит разложение конденсированной фазы или пиролиз, образуются газообразные горючие вещества. На горячей поверхности полимерного материала происходят важные процессы вторичной деструкции (циклизация, структурирование, сшивка).

3. Предпламенная зона, в которой образуются низкомолекулярные продукты пиролиза полимерных материалов. Визуально отображается в виде темной зоны в пламени.

4. Пламенная – сопровождается основным тепловыделением, наблюдается максимальная температура и эмиссия света.

5. Фаза продуктов сгорания или зона догорания – возможно дополнительное окисление продуктов реакции и их догорание [10, 11].

Токсичность продуктов горения – способность материалов выделять токсичные вещества при их термическом разложении и горении и оказывать вредное воздействие на людей. Наиболее опасными продуктами горения являются оксид углерода, диоксид углерода, циановодород, хлороводород, сероводород, оксиды азота, хлор, фосген. Их индексы токсичности и летальные концентрации представлены в таблице 2.

Таблица 2. Индексы токсичности продуктов разложения и горения полимерных материалов

| Вещество | Летальные концентрации, г/м³ | Индексы токсичности |
|------------------|--|----------------------------|
| Оксид углерода | 6 | 0,12 |
| Диоксид углерода | 162 | 2,08 |

| | | |
|--------------|-----|-------|
| Хлороводород | 4,5 | 3,62 |
| Циановодород | 0,3 | 40,17 |
| Сероводород | 1,1 | 13,79 |
| Оксиды азота | 1 | 48,21 |
| Хлор | 0,7 | 45,28 |
| Фосген | 0,2 | 220,9 |

1.2 Способы снижения горючести полимерных композиционных материалов

Методы снижения горючести полимерных материалов основаны на следующих принципах:

- Изоляция горючего от воздействия источника зажигания;
- Охлаждение конденсированной фазы;
- Охлаждение пламени;
- Ингибирование пламенных реакций;
- Изменение направленности химических реакций в конденсированной фазе в сторону снижения количества выделяющихся горючих газов

Основные способы снижения горючести полимерных материалов условно разделяются на следующие группы:

- огнезащита с использованием стабильных к пламени материалов;
- использование наполнителей – антипиренов;
- химическое модифицирование полимерных материалов.

Факторы, оказывающие влияние на горючесть полимерных композиционных материалов, определяются химической природой наполнителя, дисперсностью, а также прочностью сцепления наполнителя и связующего. При увеличении адгезии прочность увеличивается соответственно, огнестойкость и стабильность материалов к термоокислению увеличиваются.

Основные физические методы снижения горючести полимерных композиционных материалов основаны на следующих принципах:

- ограничение подвода тепла к материалу;
- охлаждение зон горения в результате увеличения физических стоков тепла в окружающую среду;
- ухудшение условий переноса реагентов к области горения;
- срыв пламени использованием потока газа.

Для снижения горючести полимерных материалов применяют различные химические вещества. Такие вещества в отечественной литературе именуют обычно антипиренами. Наряду с реакционноспособными антипиренами широко используют антипирены аддитивного типа, которые механически совмещаются с полимерным субстратом.

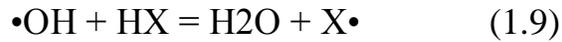
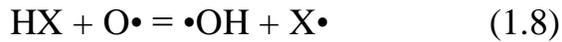
1.3 Виды антипиренов

1.3.1. Галогенсодержащие замедлители горения

Галогенсодержащие соединения – замедлители горения, работающие, как правило, в газовой фазе и снижающие тепловыделение в пламени.

Галогенсодержащие антипирены, которые используются для снижения горючести полимерных материалов подразделяются на три вида: производные соединений с алифатической, циклоалифатической и ароматической структурами. Соединения представляют собой либо антипирены реакционного типа (за счёт функциональной группы они могут стать частью структуры полимера), либо нерекционного типа (не вступают в химическую реакцию с макромолекулами). В качестве антипиренов используются как низко-, так и высокомолекулярные соединения. Эффективность одностепенных галогенсодержащих соединений убывает в ряду $J > Br > Cl > F$.

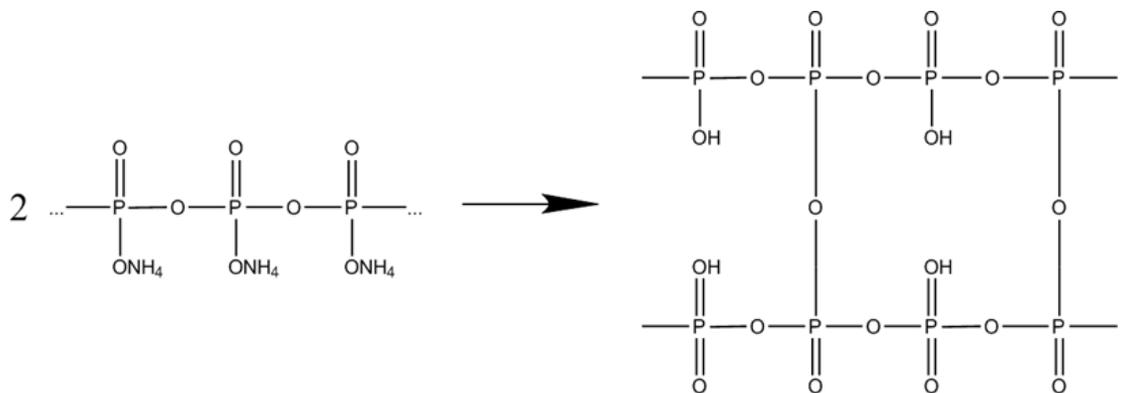
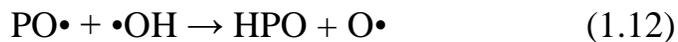
Замедление процесса горения связывают с протеканием следующих реакций [12]:



где X – Cl, Br, реже F.

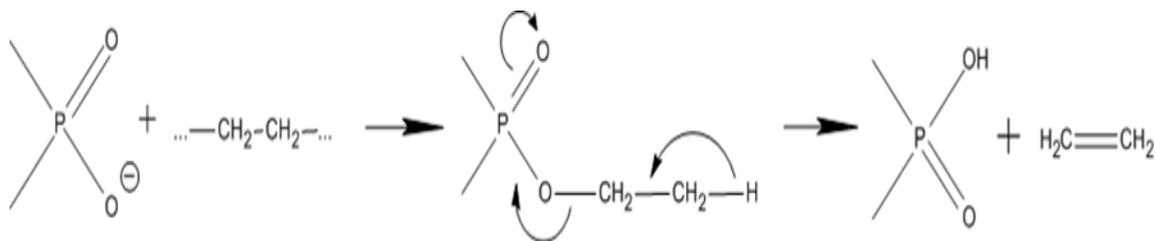
1.3.2. Фосфорсодержащие замедлители горения

Органические и неорганические соединения фосфора широко используются в качестве замедлителей горения полимерных материалов. Они действуют как в конденсированной, так и в газообразной фазе, их действие связано с ингибированием реакций горения за счет поглощения радикалов (H, O и пр.) радикалами PO [13-14]:



Эти кислоты также являются катализаторами дегидратации и дегидрополиконденсации полимерных материалов (ПМ), что приводит к повышенной карбонизации [14].

А также с особым влиянием соединений фосфора на процессы, протекающие в конденсированной фазе при горении полимеров. Происходит увеличение выхода коксового остатка и уменьшение количества горючих продуктов пиролиза в ходе химических превращений:



Неорганические фосфорсодержащие замедлители горения включают полифосфат аммония, дигидрофосфат аммония, красный фосфор, оксиды фосфора, фосфин и др. Примером фосфорсодержащих антипиренов могут быть алкилфосфонаты, эфиры фосфорных кислот (трикрезилфосфат, крезилдифенилфосфат и пр.), триарилфосфаты [15].

С каждым годом в процессе стремления к снижению горючести полимерных материалов возникает все больше фосфорсодержащих антипиренов, вследствие чего появляется необходимость усложнения структуры веществ [16].

Стоит заметить, что эта тенденция не всегда оправдывается, так как все равно не удастся избежать выделения низкомолекулярных продуктов реакции и полностью исключить ухудшение физико-механических характеристик, а также повышение коррозионной агрессивности композиций.

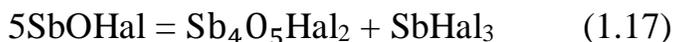
1.3.3. Металлосодержащие замедлители горения

На сегодняшний день для повышения огнестойкости современных полимерных материалов в качестве антипиренов часто используют металлические

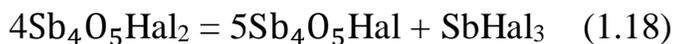
соединения. Они выступают в роли основных ингредиентов в порошковых средствах для пожаротушения. При низких концентрациях металлосодержащего соединения чаще всего наблюдается гомогенный процесс, поскольку вероятность формирования конденсированных частиц внутри пламени увеличивается при повышенных. Далее преобладает гетерогенный механизм ингибирования процесса горения. В ходе исследования процессов замедления распространения углеводородного пламени различными соединениями оказалось, что некоторые металлосодержащие соединения задерживают развитие процесса горения более эффективно, чем галогенсодержащие органические соединения. Эффективность замедления горения зависит не только от природы металла, но и от характера используемого горючего.

Оксид сурьмы

Оксид сурьмы сам по себе не является эффективным антипиреном. Оксид становится эффективным антипиреном только в качестве синергетической добавки к галогенсодержащим органическим наполнителям. Предположительный механизм действия [17]:



при температуре около 270 °С



при температуре 450°С



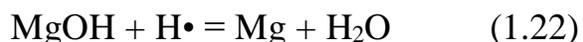
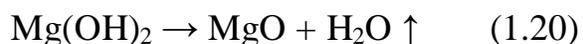
Образующийся оксид сурьмы, который является порошкообразным наполнителем, создавая помехи для распространения пламени, тем самым вносит дополнительный вклад в замедление горения. Газообразный трихлорид сурьмы, в свою очередь, ограничивает подвод кислорода в зону горения.

Гидроксид алюминия

Наиболее распространенным антипиреном, не содержащим галогенов, является гидроксид алюминия, который вследствие дегидратации высвобождает около 35 мас.% воды в температурном диапазоне 220 – 250°C. Низкий по стоимости и приемлемый по экологическим показателям он используется в тех случаях, когда возможна высокая наполняемость(50-60%) композиционного материала и температура процесса не превышает 180°C. За счет разложения гидроксидов с расходом (поглощением) тепла на нагрев наполнителя и его разложение, а также до температуры пламени и на нагрев воды, происходит замедление процесса горения [18].

Гидроксид магния

Гидроксид магния в качестве антипирена имеет тот же механизм снижения горючести полимерного композиционного материала, что и гидроксид алюминия. Его преимущество состоит в том, что термическая дегидратация происходит при более высоком диапазоне температур 330 – 340°C. Следовательно, композиты, содержащие гидроксид магния, могут участвовать в процессах при больших температурах, чем в случае использования гидроксида магния [19].



Борат цинка

При использовании оксида сурьмы происходит нежелательное дымообразование, что привело к необходимости разработки антипиренов с использованием бората цинка. Многофункциональный борат цинка ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) является эффективной и экономичной синергетической добавкой к галогеносодержащим органическим антипиренам в композиционных материалах (КМ). Он широко используется как антипирен и дымоподавитель. Дегидратация бората цинка происходит при температуре 290 °C. При этом в

диапазоне температур 290 – 450 °С высвобождается 14 мас.% воды. По сравнению с гидроксидом алюминия, борат цинка способствует формированию твердого остатка в горящем полимере. Этот остаток является огнестойким и может предотвратить дальнейшее горение композита [20].

1.3.4. Наночастицы соединений металлов

В настоящее время многие исследования направлены на создание новых добавок, способствующие увеличению огнестойкости композитов. При этом для повышения огнестойкости материала необходимо использовать наполнители в больших количествах, что ухудшает физические свойства материала. Поэтому обычные наполнители макро- и микрометрового размера заменяют на наноразмерные частицы [21-23]. Сокращение микро- до наномасштаба снижает подвижность полимерных цепей и значительно увеличивает удельную площадь поверхности частиц, что приводит к значительным различиям в количестве необходимого наполнителя, а также в путях и процессах деградации [24- 27].

В работе [28] было исследовано влияние оксида титана на повышение огнестойкости и установлено, что образование кокса на поверхности композита приводит к значительному увеличению термостабильности материалов. Скорость горения является одним из основных параметров, измеряемых для оценки огнестойкости материала. В работе [29] было выявлено, что скорость горения уменьшается с увеличением содержания гидроксида магния в полимерной матрице, а скорость теплового выделения уменьшается до 89,15%.

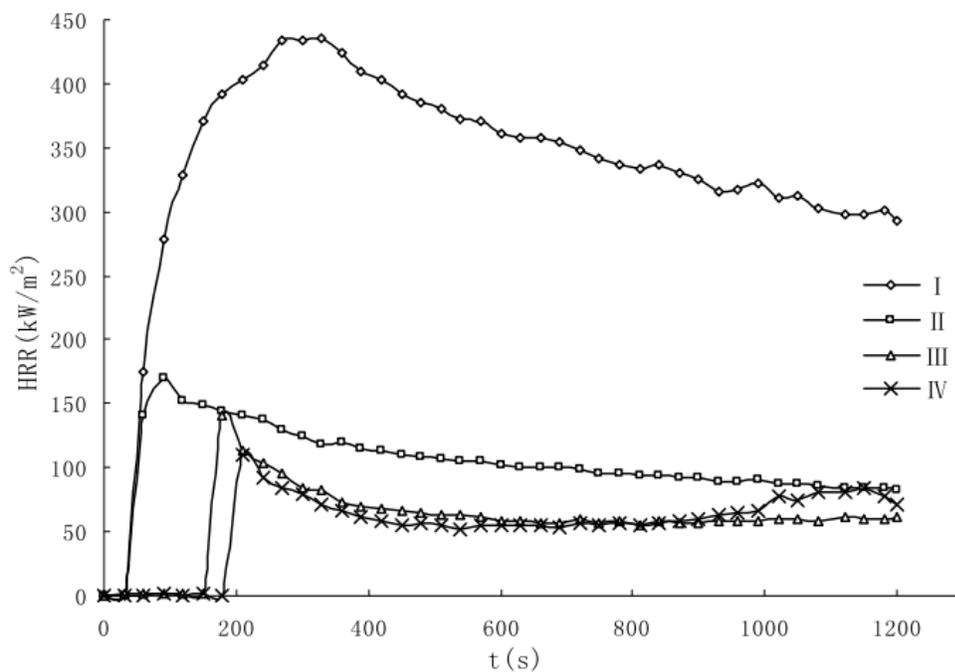


Рис.4. Скорости теплового выделения (I) – без гидроксида магния, (II) – 35% , (III) – 45%, (IV) – 55% гидроксида магния

Для повышения термостабильности полиметилметакрилата в работе [30] использовался слоистый сульфид цинка. В результате температура термического разложения увеличивалась на 20-50°C, скорости теплового выделения (pHRR) и общего теплового выделения (THR) уменьшались более чем на 30%.

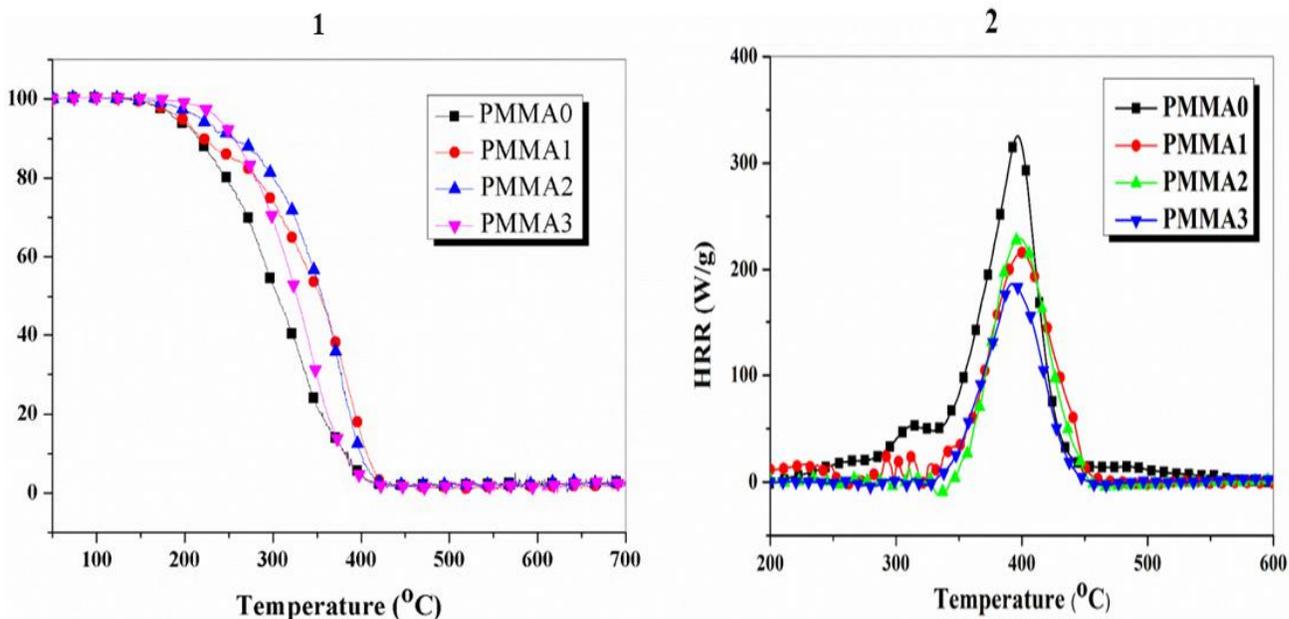


Рис. 5. (1)-Кривые ТГА композитов на основе ПММА с использованием разных концентраций слоистого сульфида цинка, (2)- Скорость теплового выделения композитов на основе ПММА с использованием разных концентраций слоистого сульфида цинка.

Наночастицы играют большую роль в катализе термического разложения. В результате их каталитического действия образуется большое количество кокса [31-32]. В работе [33] было изучено влияние различных наночастиц соединений металлов на термостабильность материалов. Результаты приведены в таблице 3. Наночастицы соединений металлов формировали плотные защитные поверхностные слои, увеличивая выход коксового остатка, что в свою очередь замедляет процесс горения материалов.

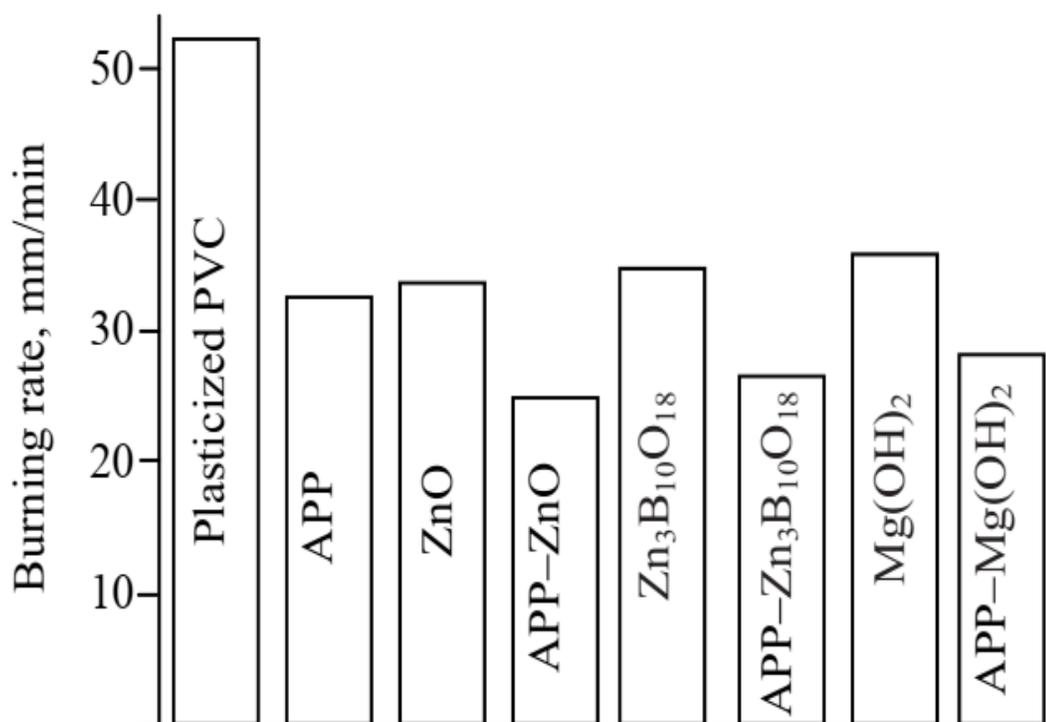


Рис.6. Скорости горения нанокompозитов с разными добавками

Таблица. 3. Влияние наночастиц различных соединений металлов на скорости горения и кислородный индекс материалов.

| Полимер (масс% добавки) | | Без добавок | ZnO | Zn ₃ B ₁₀ O ₁₈ | Mg(OH) ₂ | СДГ |
|-------------------------|------------------|-------------|------|---|---------------------|------|
| ПП (15) | Скорость горения | 80,0 | - | 20,0 | 25,0 | 22,0 |
| | КИ | 0,4 | - | 2,5 | 19,5 | 15,5 |
| ПВА (15) | Скорость горения | 17,0 | 5,0 | 5,0 | 12,0 | 6,0 |
| | КИ | 6,2 | 11,5 | 12,6 | 12,5 | 18,5 |
| ПММА (1) | Скорость горения | 25,0 | 15,0 | 21,0 | 22,0 | - |
| | КИ | 0,0 | 6,1 | 2,6 | 4,1 | - |
| ПЭ (15) | Скорость горения | 75,0 | - | - | 40,0 | 38,0 |
| | КИ | 2,0 | - | - | 19,5 | 18,0 |

Множество различных веществ было использовано в виде наночастиц для улучшения свойств термостойких полимеров [34-36]. В [37] авторы исследовали

огнезащитные свойства КМ на основе полиметилметакрилата (ПММА) и наночастиц оксидов металлов. Они добавили три разных оксида металлов: диоксид титана (TiO_2), оксид алюминия (Al_2O_3) и бемит (AlOOH) в ПММА путем механического смешивания в расплаве. Время горения, общее тепловыделение и скорость тепловыделения были рассчитаны на основе измерений конической калориметрии для нанокомпозитов, содержащих 0%, 5%, 10% и 15% нанонаполнителя. Время горения увеличилось до 22% при добавлении 15% наполнителя. Скорость тепловыделения была снижена на 32% при добавлении 15% бемита и на 46% при добавлении одинакового количества оксида алюминия и диоксида титана.

1.3.5. Синергетический эффект разных типов замедлителей горения

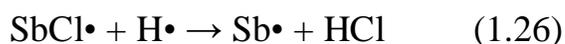
Одновременное использование нескольких типов антипиренов чаще всего является наиболее эффективным способом снижения горючести полимерного материала. Составы содержат основные замедлители горения и добавки, усиливающие их действие. Многие исследователи проявили интерес к исследованию различных видов наночастиц для улучшения термической стабильности и огнестойкости полимеров [38-42]. Повышение огнестойкости, обусловленное влиянием неорганических наночастиц и вособенности органомодифицированных слоистых силикатов, было подробно описано различными авторами [43-45]. При этом обращалось внимание на влияние физических факторов, таких как образование барьеров с помощью неорганических наночастиц, которые ограничивают перемещение летучих веществ и доступ кислорода. Наночастицы оксидов металлов, выступая в качестве катализаторов, способствуют формированию углеродных остатков, и следовательно, замедлению процесса горения.

Для того, чтобы выяснить, какой из составов является наиболее эффективным, необходимо понимать природу синергизма. Различают три эффекта при действии смеси антипиренов на материал: 1) аддитивный, когда эффект действия состав равен сумме эффектов действия его компонентов; 2) синергетический, когда суммарный

эффект действия компонентов состава превышает аддитивный; 3)антагонистический, когда общий эффект действия компонентов состава нижеаддитивного [46].

В работе [47] исследовался синергетический эффект влияния наночастиц оксида сурьмы, аминированных многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT) и трихлормеламина на огнестойкость, а также термическая стабильность ацетата целлюлозы.

Триоксид сурьмы реагирует с HCl в конденсированной фазе, образуя SbCl₃. Sb₂O₃ совместно с галогенсодержащими добавками проявляет свойства антипирена, поскольку он продлевает пребывание галогенов в зоне пламени так, что более «горячие» радикалы могут быть заменены радикалами хлора. В пламени SbCl₃ постепенно превращается в металлическую сурьму, которая может дополнительно провзаимодействовать с гидроксильными радикалами:



Результатисследований показывает, что термическое разложение нанокomпозитов смещено в сторону более высоких температур.

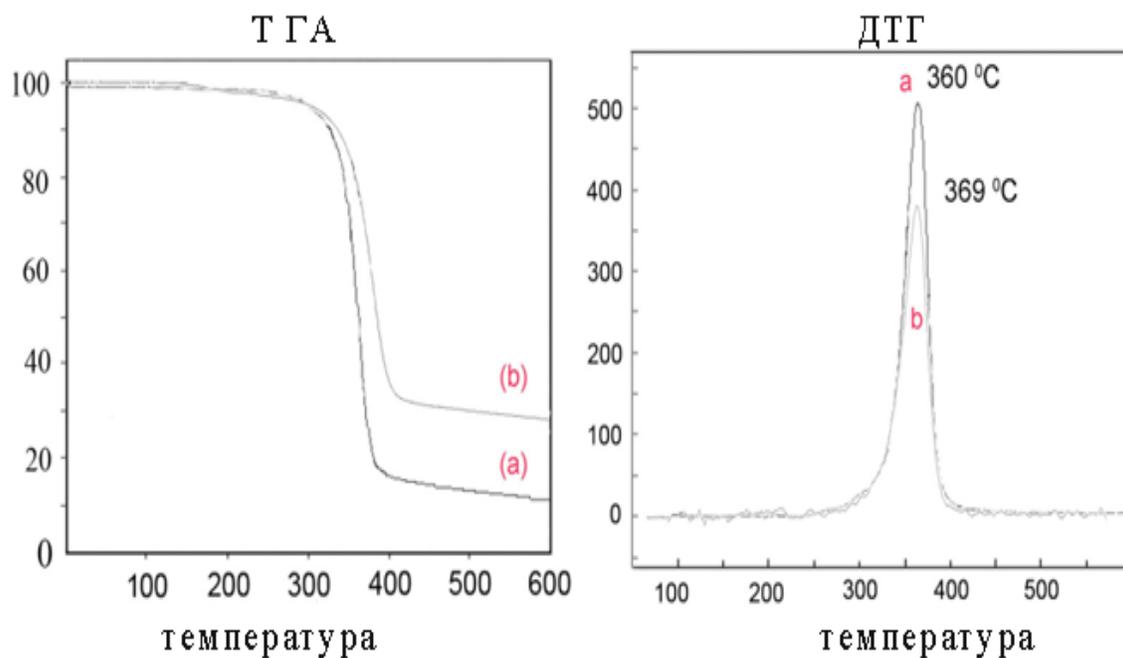
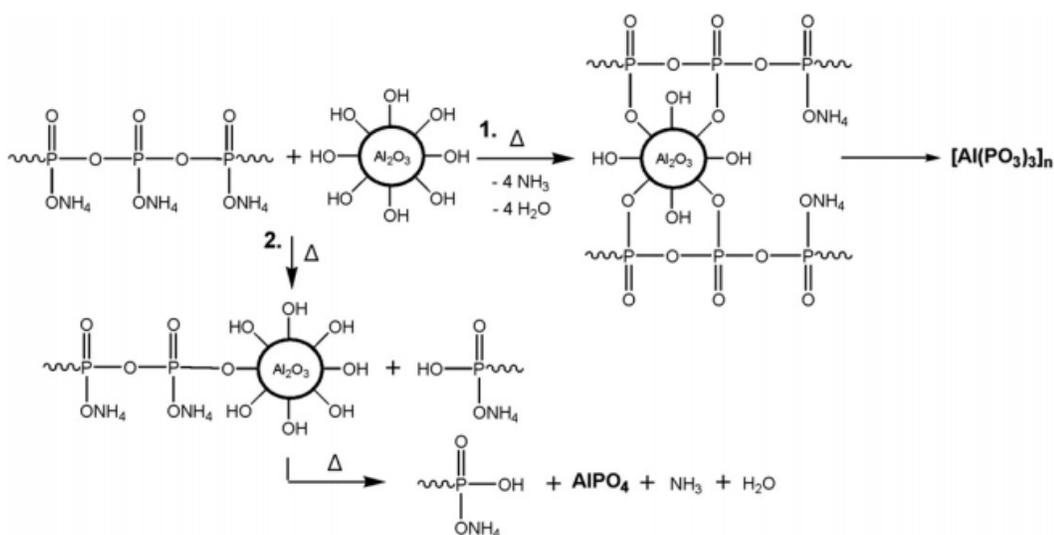


Рис.7. Кривые ТГА и ДТГ чистого ацетата целлюлозы (а) и ацетата целлюлозы с добавками (b)

Синергетический эффект является наиболее действенным из всех выше перечисленных. В статье [48] использовались наночастицы оксида алюминия и полифосфата аммония для улучшения термостабильности нанокомпозитов на основе ПММА и полистирола (ПС), проявившие синергетический эффект.



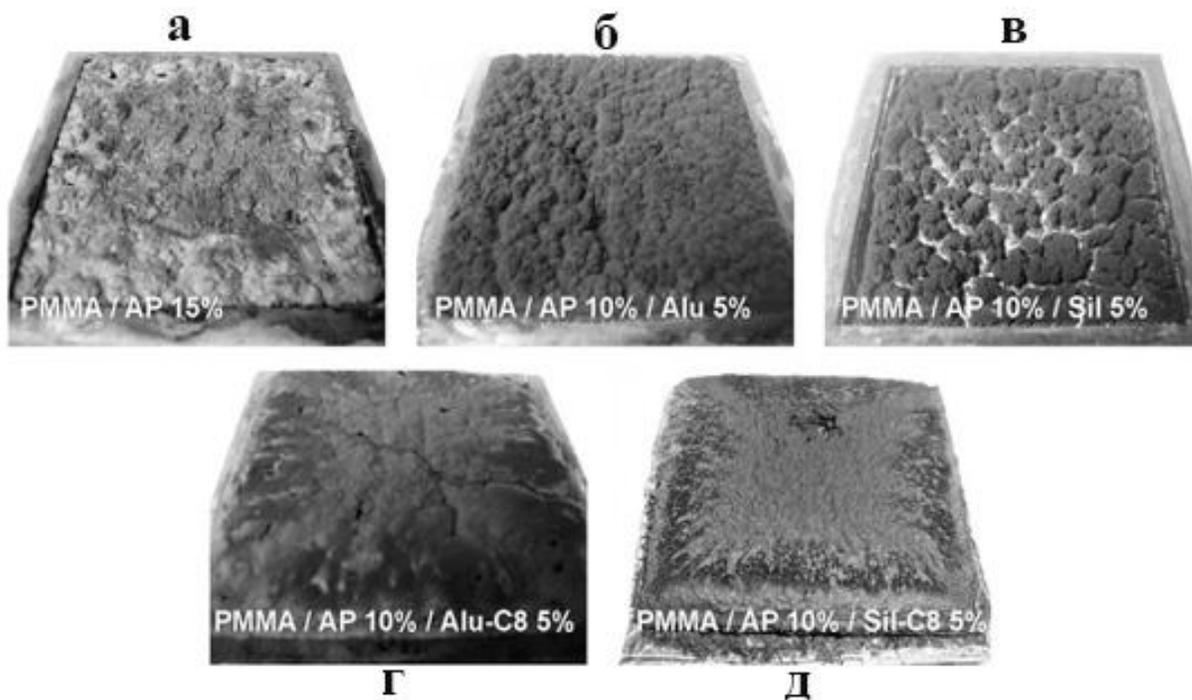


Рис.8. Изображения коксовых остатков полимерных композиционных материалов на основе ПММА после испытания с использованием конического калориметра: а- 15% ПФА, б- 10% ПФА, 5% гидрофильный алюминий, в- 10% ПФА, 5% гидрофильный оксид кремния, г- 10% ПФА, 5% гидрофобный алюминий, д- 10% ПФА, 5% гидрофобный алюминий

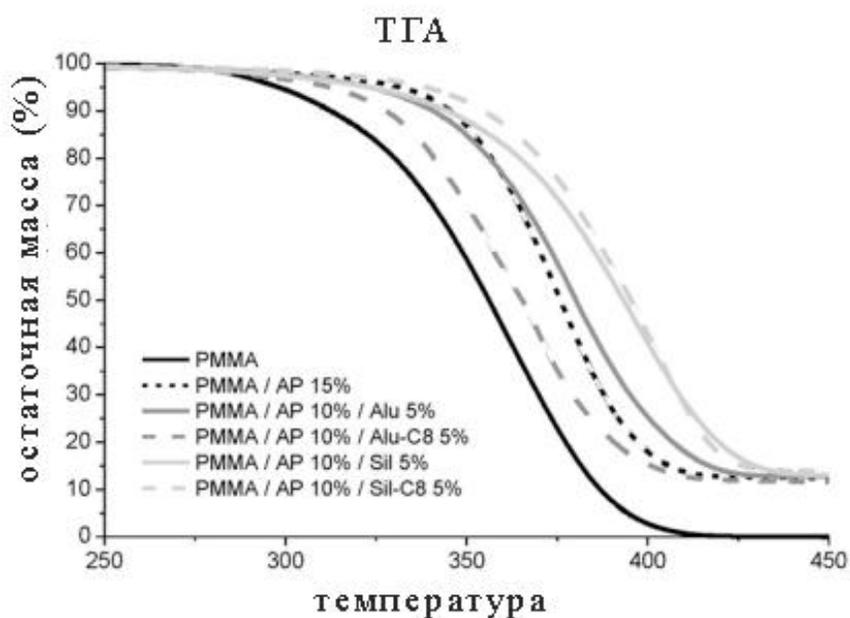


Рис.9. Кривые ТГА нанокompозитов на основе ПММА с разными добавками.

В работе [49] разработан новый экологически чистый антипирен, состоящий из наночастиц оксалата цинка и углеродных нанотрубок. Данная синергетическая добавка была введена в ПММА. Включение MWCNT в композит на основе ПММА и оксалата цинка привело к улучшению значения КИ и заметно снизило значение пиковой скорости теплового выделения.

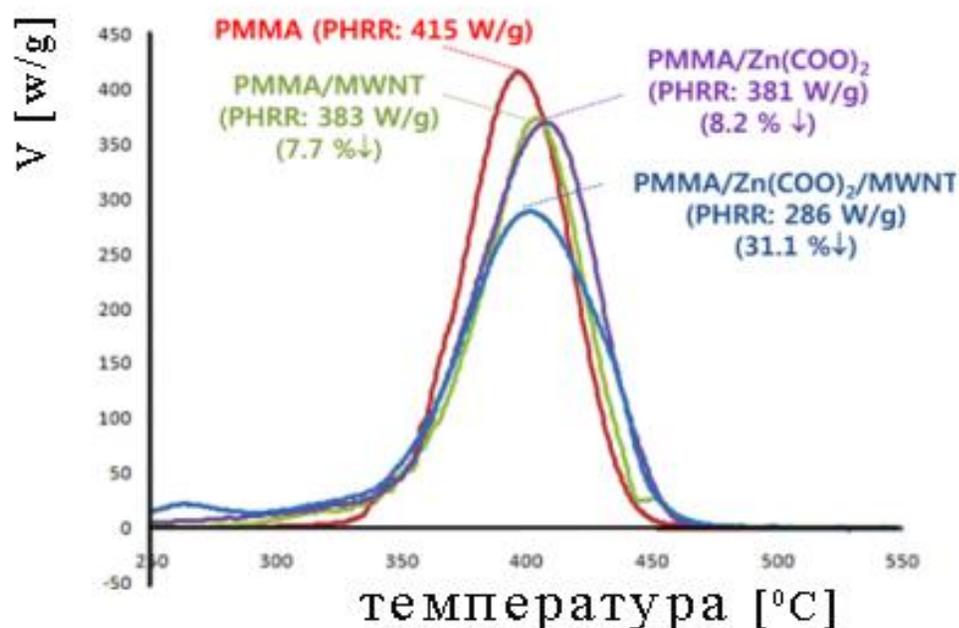


Рис. 10. Скорость теплового выделения полимерных материалов на основе ПММА с использованием разных наполнителей: чистый ПММА, оксалат цинка, углеродные нанотрубки, оксалат цинка и углеродные нанотрубки

1.4 Синтез наночастиц соединений металлов

На сегодняшний день разработаны различные методы синтеза наночастиц, такие как полиольный метод [50], золь-гель метод [51-53] спрей пиролиз [54-56], гидротермальный [57], химическое осаждение из газовой фазы [58], импульсное осаждение при лазере [59], соосаждение [60-61] и испарение в высоком вакууме [62]. Этих методах размер, свойства и форма наночастиц изменяются в

зависимости от условий синтеза, таких как концентрация реагентов, время и температура синтеза, рН раствора, концентрация и тип поверхностно-активного вещества, ионная сила и природа солей железа [63-68]. Методы получения наночастиц разделяют на химические, физические и механические. Среди этих методов химическое осаждение из водных растворов является одним из самых популярных методов получения наночастиц и нанокристаллических осадков благодаря его простоте и доступности исходных реагентов. Обычно метод применяется для получения оксидов металлов с низкой степенью окисления, чаще +2 и +3, реже +4, и солей основных кислот – ванадатов, титанатов и т. п.

1.4.1. Синтез наночастиц оксида магния

Оксид магния имеет многочисленные применения во многих областях, в таких как микроэлектроника [69], гетерогенный катализ [70,71], дисплейные панели [72], фотонные устройства [73], биотехнология [74], электрохимические клетки [75], системы доставки лекарств [76] люминесценция [77], высокотемпературные проводящие композиты [78] и волокна [79].

Существует множество методов синтеза наноструктуры MgO, таких как осаждение [80], сольвотермический [81], химическое осаждение из паровой фазы [82], электрохимическое осаждение [83], сонохимическое ультразвуковое [84], СВЧ [85], электронное прядение [86], сжигание [87], шаблон и карботермическое сокращение [88]. У каждого метода есть свои преимущества и недостатки.

В методе химического осаждения происходит реакция, в которой $Mg(OH)_2$ получают из растворов солей с использованием осадителя, обычно сильного основания, такого как аммиак [89-97].

В методе химического осаждения наиболее часто используемыми прекурсорами магния являются неорганические соли – $MgCl_2$, $MgSO_4$ и $Mg(NO_3)_2$, в то время как металлоорганические соединения магния, такие как $Mg(CH_3COO)_2$ используются реже. Параметры процесса оказывают значительное влияние на

структуры и морфологических, и дисперсионных свойств продукта. По этой причине многочисленные исследовательские группы сфокусированы на определении оптимальных условий реакции с целью достижения заданных свойств продукта. Чаще всего анализируется влияние скорости и направление дозирования реагентов, их концентрации и пропорции по массе или по объему, температуры процессов осаждения и прокаливанию и способа сушки [98-99].

В работе [100] были проведены синтезы наночастиц оксида магния разной формы методом химического осаждения. Для синтеза наночастиц гексагональной формы использовали мольное отношение 1:2 иона магния к гидроксиду. После промывки, фильтрации и сушки были получены наночастицы с размерами 20 – 25 нм. В процессе получения нановолокна был диспергирован порошок оксида в водном растворе, содержащем СТАВ и в конце концов получили средний размер частиц 20 – 40 нм. Для получения наночастиц MgO в виде пластинок были использованы нитрат магния и гидроксид магния и после промывки, фильтрации, сушки были получены нанопластинки диаметром и длиной 60 – 80 нм и 100 – 160 нм, соответственно.

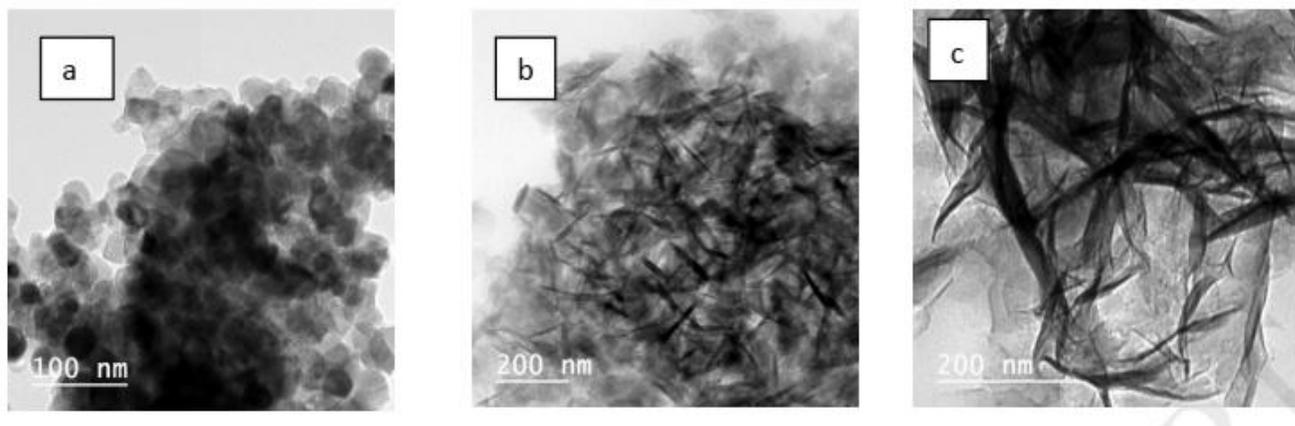


Рис. 11. ПЭМ- изображение оксида магния (а) гексагональная форма, (b) нановолокна, (с) нанопластинка.

Также в работе [101] были синтезированы наночастицы оксида магния различных форм с использованием прекурсоров – ацетата магния с мочевиной и гексаметиленetetрамином. Был сделан вывод о том, что для получения нанотрубок MgO высокой чистоты и с большим выходом необходимо использовать ацетат магния в качестве прекурсора и НМТА в водной среде.

Существует множество методов синтеза наночастиц оксида магния. Для этого авторы статьи [102] использовали ацетат магния и гидроксид калия в стехиометрическом соотношении методом золь-гель реакции в среде, которая содержала воду и толуол. В результате получили наночастицы оксида магния гексагональной формы со средним размером 55 нм, полученные частицы были равномерно распределены по размеру и обладали высокой чистотой.

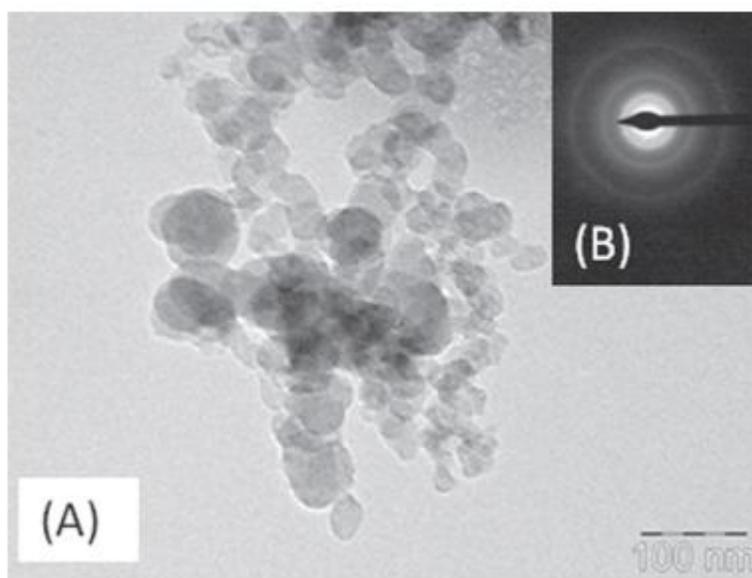


Рис.12. ПЭМ- изображение наночастиц оксида магния.

В работе [103] оксид магния (MgO) с трубчатой формой были получены выщелачиванием при использовании сульфата аммония и осаждением при присутствии кальцинированного доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$) в качестве прекурсора магния. В работе был сделан вывод о том, что при увеличении

температуры прокаливания от 500 до 800 °С порошки MgO образуются в виде полых трубчатых структур, а если температура прокаливания повышается до 900 – 1000 °С структура становится пористой и образование полых трубок не происходит.

В работе [104] были синтезированы наночастицы оксида магния сольвотермическим методом. При использовании в качестве прекурсоров нитрата магния и мочевины продукт был получен после сушки при 400 °С в течение 2 часов.

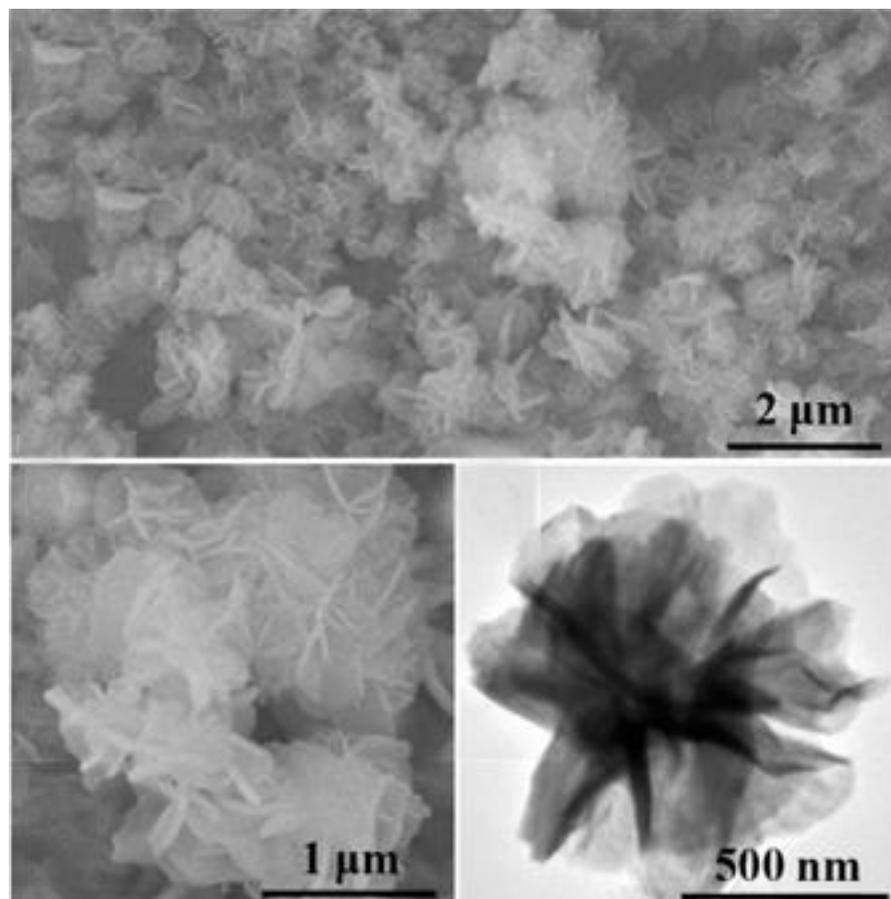


Рис.13. ПЭМ- изображения наночастиц MgO в виде цветка.

1.4.2. Синтез наночастиц оксида цинка

Оксид цинка (ZnO) является одним из наиболее широко применяемых неорганических соединений во многих областях науки и техники [105,106], благодаря оптическим [107-110] и физико-химическим свойствам его поверхности [111]. Получение наноразмерного ZnO было проведено различными

методами, такими как гидротермальный [112], аэрозольный, микроэмульсионный, ультразвуковой, золь-гель методом, выпариванием раствора и суспензии, испарительным разложением раствора, мокрым химическим синтезом, метод пиролитического распыления [113-118]. Химическое осаждение по сравнению с другими традиционными методами является наиболее простым, так как не нуждается в дорогостоящем сырье и сложном оборудовании [119,120].

В жидких фазовых процессах важно определить влияние растворителя на структуру и форму частиц и, следовательно, на их физико-химические свойства. Природа используемого растворителя существенно влияет на процесс роста нанокристаллов – образование и рост ядер.

Контролируемое осаждение является широко используемым методом получения оксида цинка, поскольку позволяет получить продукт с воспроизводимыми свойствами. Метод получения частиц ZnO с заданным размером заключается в первоначальном взаимодействии раствора соли цинка с восстановителем для ограничения роста частиц, с последующим осаждением прекурсора из раствора. На следующем этапе прекурсор подвергается термической обработке с последующим измельчением для удаления примесей. Сложно разрушить образующиеся агломераты, так как прокаленные порошки имеют высокий уровень агломерации частиц. Процесс осаждения контролируется такими параметрами, как pH, температура и время осаждения. Контролируемый метод осаждения был использован авторами работы [121]. Процесс осаждения оксида цинка проводили с использованием ацетата цинка $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O)$ и карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$. Эти растворы добавляли в хорошо перемешанный водный раствор полиэтиленгликоля со средней молекулярной массой 10000. Образовавшийся осадок прокачивали двумя методами. Сначала прокачиванием при 450 °C в течение 3 часов получали ZnO, помеченное как «порошок А». Затем во втором процессе прокачивание происходило после гетерогенной азеотропной перегонки

прекурсора; полученный оксид цинка был помечен как «порошок В». Структурное исследование (XRD) и морфологический анализ показал, что порошок А содержал частицы диаметром 40 нм, в то время как порошок В содержал частицы диаметром 30 нм.

В работе [122] авторы исследовали влияние природы растворителей на размер и морфологию наночастиц оксида цинка. Были получены наночастицы размером 10 – 50 нм в форме игл при использовании уксусной кислоты, узких полосок при использовании этилового спирта и сфер при использовании этиленгликоля. Можно сделать вывод о том, что природа растворителей влияет на физико-химические характеристики синтезированных частиц, включая их морфологию.

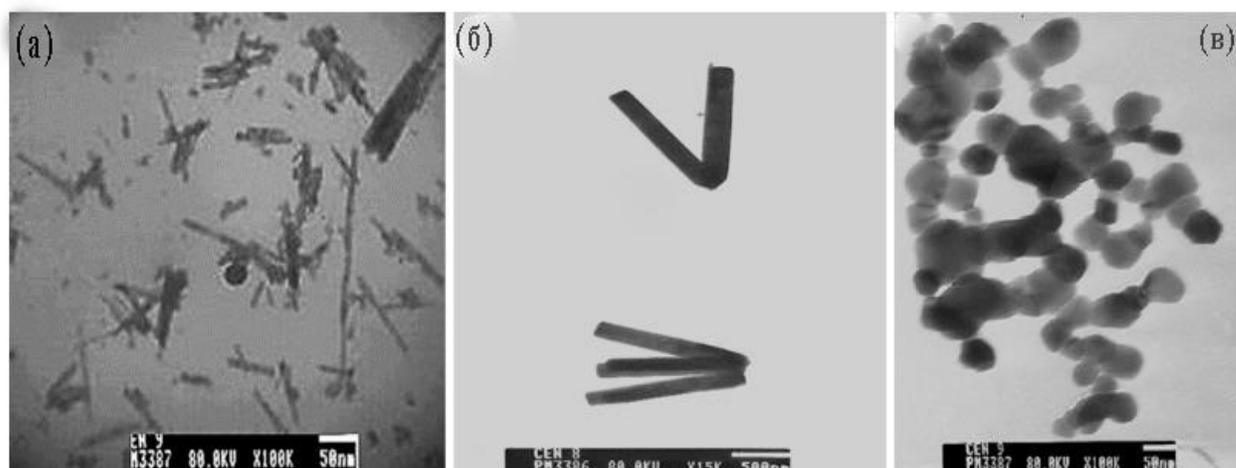


Рис.14. ПЭМ- изображение наночастиц оксида цинка (а) при использовании уксусной кислоты, (б) при использовании спирта, (в) при использовании этиленгликоля

В работе [123] для получения наночастиц ZnO авторы применяли метод химического осаждения с использованием нитрата цинка и гидроксида натрия в качестве прекурсоров и растворимый крахмал в качестве стабилизатора. Крахмал растворяли в дистиллированной воде при 27 °С. К раствору крахмала добавляли нитрат цинка. Полученный раствор непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 2 часов до полного растворения. Затем по каплям

добавляли раствор гидроксида натрия к вышеуказанному раствору. После сушки наночастицы оксида цинка получены в виде гексагональной структуры.

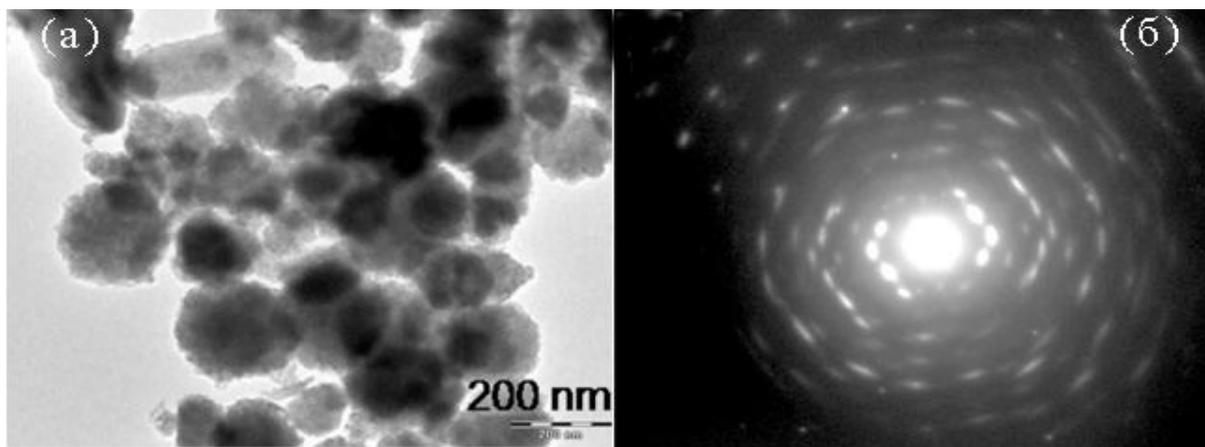


Рис.15. (а)ПЭМ- изображение наночастиц ZnO, (б) микродифракционная электронограмма наночастиц.

1.4.3. Синтез наночастиц соединений металлов, покрытых оболочкой оксида кремния

Наночастицы покрываются оболочками из органических и неорганических веществ.

Покрывание органическими полимерами.

Поскольку наночастицы со структурой «ядро-оболочка» имеют поверхности с функциональными группами, их можно модифицировать для целей биоконъюгации [124-126]. Наночастицы структуры «ядро-оболочка» можно получить в результате простой химической реакции. Покрывание частиц оболочкой из полимерных материалов является наиболее приемлемым, так как впоследствии оболочку можно легко удалить [127]. Оксиды металлов, в особенности оксиды переходных металлов с оболочкой из органических соединений, могут широко применяться в широком спектре областей, таких как добавки [128-130], контролируемое высвобождение [131], катализ [132], оптика [133-135] и т. д. Органический полимер представляет собой жидкоподобную сборку из-за отсутствия

взаимодействия между цепями. Чаще всего в качестве органических материалов оболочки для ядер двуокиси кремния используются: полистирол (PS) [136], полиметилметакрилат (ПММА) [137-139], поливинилхлорид (ПВХ) [140] и поли-(3-аминофенилбороновая кислота) [141].

Покрытие неорганическими полимерами.

Наночастицы покрытыоболочкой кремния улучшают коллоидную стабильность. Они используются в электрических устройствах в качестве добавок к материалам, катализам, датчикам и оптическим устройствам [142]. Материалы на основе диоксида кремния широко используются с давних времен. Так, кремнезем (SiO_2) является самым распространенным оксидом, применяемым в повседневной жизни. Химическая инертность и жесткая структура этого материала привели к разработке различных материалов со свойствами, которые защищают различные устройства от коррозии, также оксид находит применение в хромотографии [143-145]. Пористость материалов на основе диоксида кремния также способствует его широкому использованию в катализе [146-148]. За последние десять лет важную роль в химии сыграл золь-гель метод, благодаря которому можно получать гибридные материалы на основе диоксида кремния путем связывания органических и неорганических соединений [149]. В работе [150] для покрытия наночастиц оксида цинка авторы использовали золь-гель метод. Сначала 0,10 г частиц ZnO диспергировали в смеси этанола (40 мл), деионизированной воды (10 мл) и концентрированного раствора аммиака (28 мас.%, 1,2 мл) с помощью ультразвука в течение 1 часа. К раствору по каплям добавляли 0,43 мл тетраэтилортосиликата (TEOS). После перемешивания в течение 6 ч продукт собирали и промывали этанолом и деионизированной водой. Продукт сушили в вакууме при 60 °C в течение 8 часов.

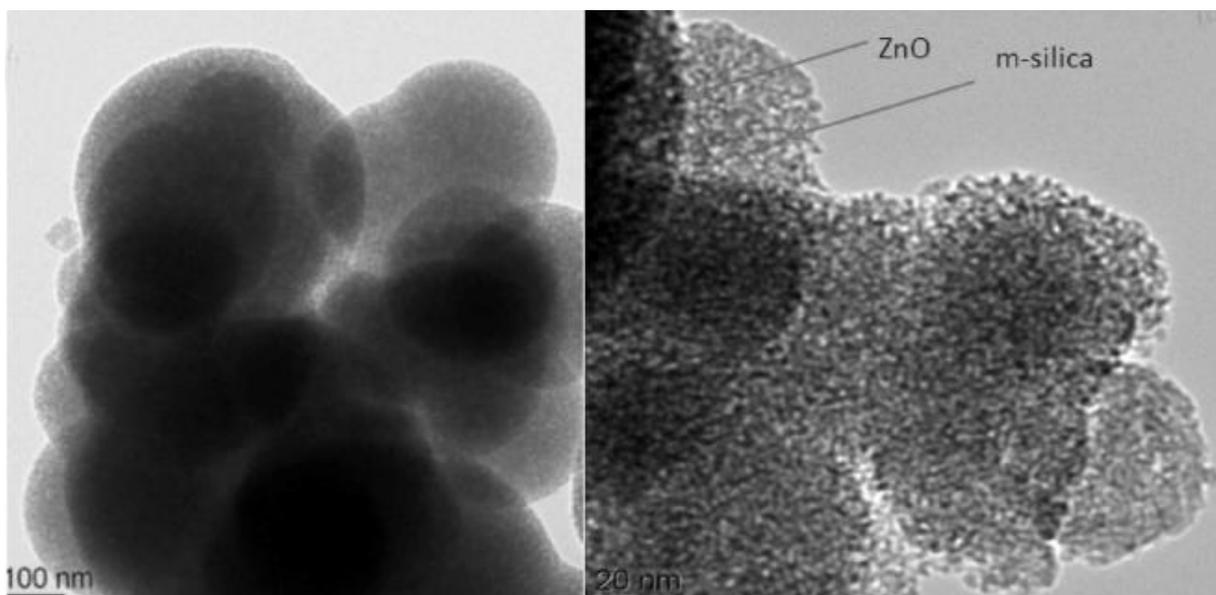


Рис.16. ПЭМ- изображение наночастиц оксида цинка с оболочкой

В результате образуются функциональные слои диоксида кремния толщиной 5 – 13 нм.

В этом методе, TEOS действует как прекурсор покрытия из диоксида кремния, а NH_4OH выступает в качестве катализатора. В щелочной среде поверхность наночастиц ZnO активировалась. Когда TEOS добавили к сольватированным наночастицам ZnO, прекурсор силана начал подвергаться гидролизу и процессу конденсации с образованием связей ZnO-Si-OH на поверхности наночастиц [151,152].

Реакция полимеризации происходила в присутствии избытка силанового материала и были образованы трехмерные силоксановые связи (Si-O-Si).

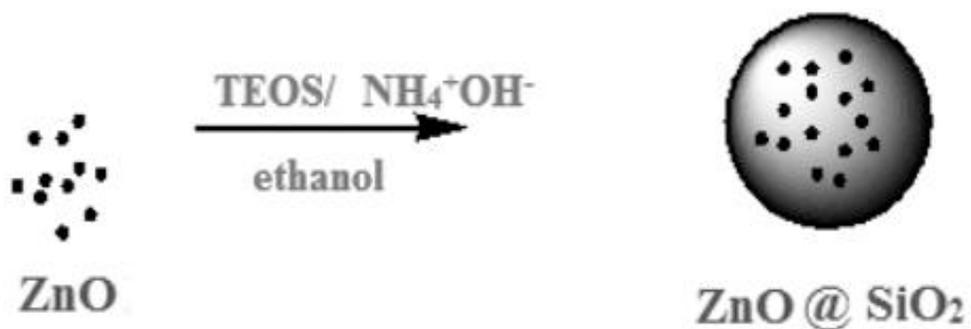


Рис. 17. Схема образования оболочки

В работе [153] для покрытия гематита авторы использовали полиэтилсилоксан (ПЭС) в качестве прекурсора силиката. Сначала 45 мг частиц гематита разбавляли в 10 мл деионизированной воды, 1 мл раствора аммиака (25% водный раствор) добавляли к дисперсии в качестве катализатора. При использовании шприцевого насоса добавляли 0,6 мл ПЭС-ПЭГ при перемешивании с постоянной скоростью в течение 30 минут. Далее реакционную смесь перемешивали еще 3 часа для завершения конденсационной реакции. Частицы «ядро-оболочка» центрифугировали при 6300 об/мин в течение 10 мин, осадок трижды диспергировали в деионизированной воде с использованием ультразвуковой ванны. С целью увеличения толщины оболочки вся процедура покрытия повторялась три раза.

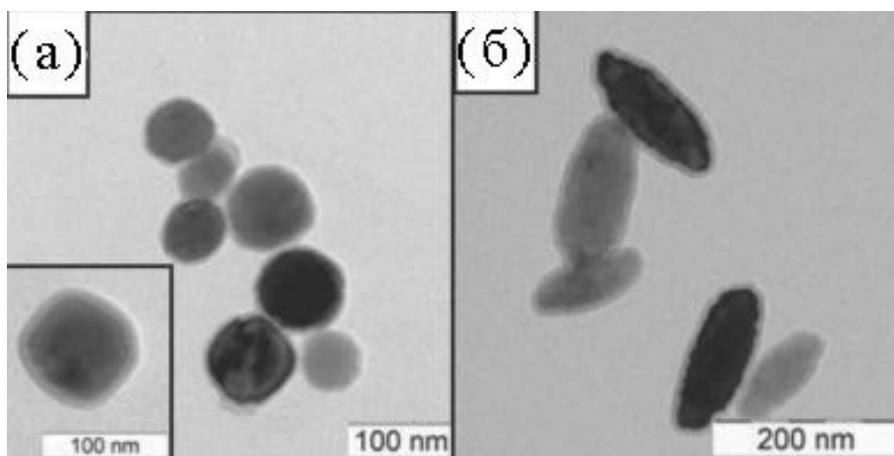


Рис. 18. (а)покрытие оксидом кремния гематита сферической формы, (б)покрытие оксидом кремния гематита в формеэллипса

1.5 Водонаполненные полимерные материалы

Композиты, содержащие мелкие капли воды обладают следующими улучшенными свойствами: снижением тепловыделения во время полимеризации, улучшением огне- и термостойкости композитов по сравнению с обычными незаполненными композитами [154]. В работе [154] получали ненасыщенные полиэфирные смолы, содержащие воду. Полученные материалы обладали теплозащитными свойствами при повышенных температурах. В работе [155] представлены способы использования воды в качестве наполнителя полимера.

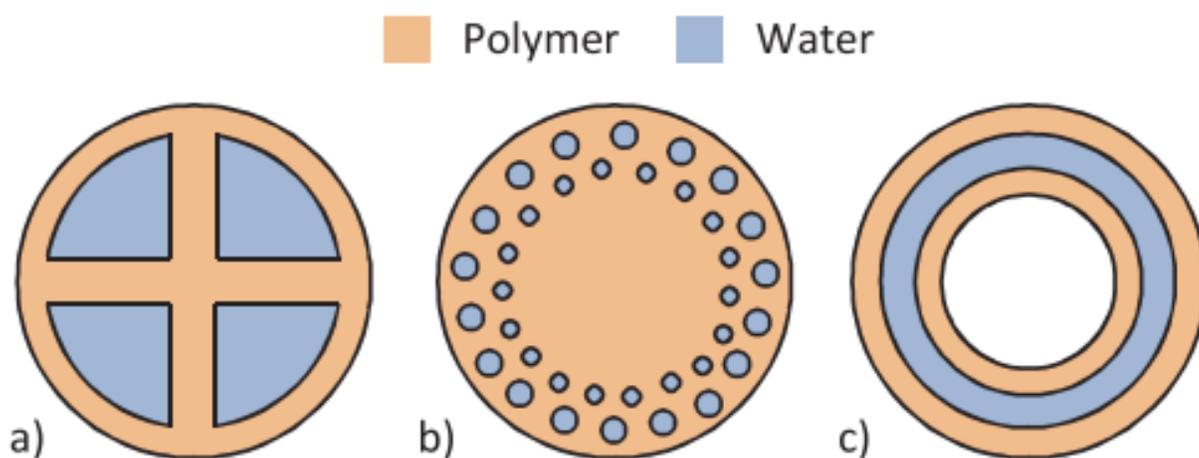


Рис.19. Способы наполнения воды в полимер.

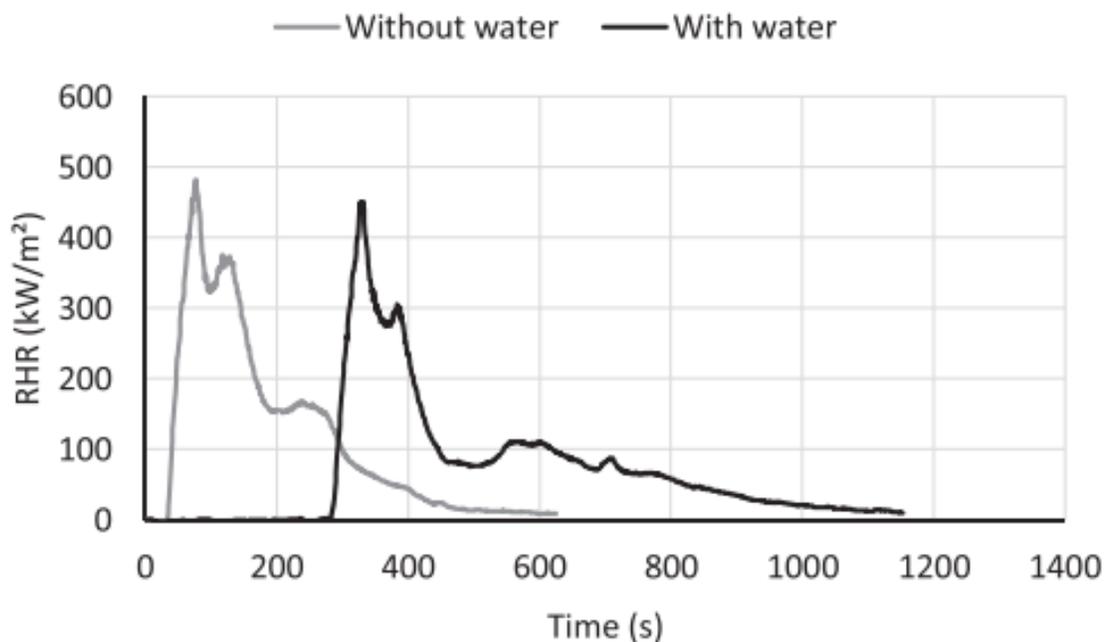


Рис.20. Скорость теплового выделения композитов с содержанием и без воды.

Объединение энергопоглощающих свойств воды с полимерными позволяет значительно уменьшить скорость горения полимерных материалов.

1.6 Получение полимерных композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол

Благодаря простоте получения и экономической эффективности полимерные композиционные материалы могут быть использованы во многих областях науки и техники [156-157].

Существуют различные методы получения полимерных композиционных материалов [158-160]. Необходимо рассмотреть часто используемые общие подходы, чтобы лучше понять различия в экспериментальных установках и рассмотреть преимущества и недостатки каждого метода. Стоит отметить четыре наиболее часто используемых метода синтеза: экструзия или смешивание в расплаве, литье, полимеризация *in-situ* золь-гель метод.

Экструзия полимера или смешивание в расплаве – процесс плавления полимера с целью создания вязкой жидкости и диспергирования наночастиц в полимерной матрице [161], чтобы затем пропустить его через форму для

изготовления полимерного материала с постоянным сечением. Этот процесс используется в промышленности [162]. Полимерные шарики и нанонаполнители подают в экструдер, где нагревательные элементы способствуют плавлению полимера, в то время как вращающиеся винты смешивают и транспортируют расплав полимера через экструдер. Конечный смешанный полимерный расплав проталкивается через специальную форму, образуя нанокompозит с постоянным сечением.

В методе литья используется растворитель для диспергирования наночастиц для синтеза полимерного нанокompозита [163]. В этом методе раствор полимера сначала готовят растворением полимерных шариков в подходящем растворителе при механическом перемешивании. Нанопорошки смешивают с раствором для получения раствора полимера, диспергированного с нанонаполнителем. Для получения конечного продукта, растворитель удаляют выпариванием или с использованием процесса коагуляции растворителя [161]

Метод полимеризации *in-situ* включает диспергирование наночастиц в мономер путем механического перемешивания, а затем полимеризации мономера в присутствии ускорителя и отвердителя для того, чтобы закрепить наночастицы в неизменном положении, а также для предотвращения их агрегации. Полимеризация раствора мономера с нанонаполнителем может происходить под воздействием тепла, инициатора или радиационного излучения [161]. Этот метод имеет значительные преимущества по сравнению с другими методами потому что, не применяется растворитель для дисперсии нанонаполнителя и, следовательно, нет необходимости в его удалении.

Золь-гель синтез неорганических наночастиц оксидов металлов может быть проведен в присутствии полимера или параллельно с его образованием. Формирование наночастиц протекает путем гидролиза и конденсации металлоорганического прекурсора, такого как TEOS, изопророксида алюминия или

тетрабутилтитаната, в присутствии кислотного или основного катализатора. Для данного метода характерно гомогенное распределение наночастиц в полимерной матрице. Смешиваемость оксидных наночастиц и полимерной матрицы также может быть повышена посредством ковалентного включения металлоорганической группы в полимерные цепи [164,165]. Полученные полимеры затем гидролизуются и конденсируются с образованием полимерного композиционного материала.

Выводы по обзору литературы

1. Была проанализирована литература по вопросам физико-химических закономерностей термического разложения полиэфирных смол. Установлено, что полиэфирная смола, как и другие смолы, относится к легковоспламеняемым полимерным материалам. Полимерные материалы необходимо модифицировать с целью их применения в промышленном масштабе.

2. Изучены основные способы снижения горючести полимерных композиционных материалов в настоящее время. Традиционные способы до сих пор являются актуальными и применяются, но с большей ограниченностью, так как в процессе горения они выделяют токсичные газы.

3. Приведены современные составы с использованием наночастиц для увеличения огне- и термостойких полимерных композиционных материалов. Установлено, что наночастицы эффективно катализируют процесс карбонизации на поверхности полимера и за счёт этого уменьшается горючесть материала.

4. Проанализированы основные методы получения наночастиц и их модификации для возможности их использования в качестве антипиренов. Установлено, что наночастицы с модифицированными поверхностями лучше диспергируются в матрицу полимера по сравнению с немодифицированными. Это способствует улучшению свойств композитов на их основе, в том числе огне- и термостойкость.

5. Рассмотрены основные методы получения полимерных композиционных материалов в настоящее время. Выявлено что эти методы не всегда позволяют равномерно распределять наполнители в полимерной матрице. И установлено, что оксидные добавки перед использованием должны быть модифицированы специальным образом с целью их равномерного распределения.

2. Методическая часть

В работе были использованы химические реактивы, приведенны в таблице 4

2.1. Реактивы и материалы

Химические реактивы, использованные в работе, приведенны в таблице 4.

Таблица 4

Реактивы и материалы

| Наименование | Формула/ марка | Фирма изготовитель | Примечание |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|------------------|
| Вода | H_2O | | Бидистиллят |
| Гидроксид натрия | $NaOH$ | ХИММЕД | Ч, ГОСТ 4328-77 |
| Нитрат магния | $Mg(NO_3)_2$ | SigmaAldrich | Ч, ГОСТ 11088-75 |
| Нитрат цинка гексагидрат | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | SigmaAldrich | Ч,ГОСТ 5106-77 |
| Карбонат натрия безводный | Na_2CO_3 | Лабтех | ГОСТ 83-79 |
| Полифосфат аммония | $(NH_4PO_3)_n$ | БТЭ-сервис | Чда, ГОСТ 214835 |
| Олеат натрия | $NaC_{18}H_{33}O_2$ | SigmaAldrich | ГОСТ 28662-90 |
| Аммиак | NH_3 | ХИММЕД | ГОСТ 6221-90 |
| Тетраэтоксисилан | $(C_2H_5O)_4Si$ | SigmaAldrich | ГОСТ 26371-84 |

| | | | |
|-----------------------------|--|----------------------|------------------|
| Этиловый спирт | C_2H_5OH | РусХим | ГОСТ 5962-2013 |
| Span 80 | $C_{24}H_{44}O_6$ | Sigma-Aldrich | Ч |
| Tween 80 | $C_{64}H_{124}O_{26}$ | Sigma-Aldrich | Ч |
| Смола | ПН-609-21М | ООО "ВитаХим Ростов" | Ч, ГОСТ 27952-88 |
| Ускоритель, НЛ-51П | $\left[R-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O- \end{array} \right]_2 Co$ | AKZO NOBEL | Ч |
| Отвердитель Butanox M-50 | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ HOOC-C-O-O-C-OOH \\ \quad \quad \\ C_2H_5 \quad C_2H_5 \end{array}$ | AKZO NOBEL | Ч |

2.2. Методика эксперимента

В данном разделе описаны методики получения образцов наночастиц MgO, MgO@SiO₂ и ZnO.

2.2.1. Получение наночастиц оксида магния

Составы и условия получения наночастиц приведены в таблице 5

Таблица 5

| № образца | Концентрация $Mg(NO_3)_2$, М | Тип осадителя | Концентрация осадителя, М | Концентрация олеат натрия, моль/л | Температура отжига, °С |
|-----------|-------------------------------|----------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------|
| 1. | 0,1 | NaOH | 0,4 | - | 500 |
| 2. | 0,2 | NaOH | 0,4 | - | 500 |
| 3. | 0,2 | NaOH | 0,6 | - | 500 |
| 4. | 0,2 | NaOH | 1,0 | - | 500 |
| 5. | 0,2 | NaOH | 1,2 | - | 500 |
| 6. | 0,2 | NaOH | 1,5 | - | 500 |
| 7. | 0,2 | $Na_2(CO_3)_2$ | 0,2 | - | 500 |
| 8. | 0,2 | NaOH | 0,4 | 0,001 | 500 |
| 9. | 0,2 | NaOH | 0,4 | 0,004 | 500 |
| 10. | 0,2 | NaOH | 0,4 | 0,016 | 500 |
| 11. | 0,2 | NaOH | 0,4 | 0,06 | 500 |
| 12. | 0,2 | NaOH | 0,4 | 0,004 | 400 |
| 13. | 0,2 | NaOH | 0,4 | 0,004 | 450 |
| 14. | 0,2 | NaOH | 0,4 | 0,004 | 500 |
| 15. | 0,2 | NaOH | 0,4 | 0,016 | 400 |
| 16. | 0,2 | NaOH | 0,4 | 0,016 | 500 |

Наночастицы MgO получали методом осаждения из раствора в две стадии. На первой стадии получали промежуточный продукт синтеза - наночастицы гидроксида магния, на второй – наночастицы оксида магния.

На размер и структуру образующихся наночастиц MgO влияют температура синтеза, значение pH исходной смеси, концентрация исходных реагентов, добавление поверхностно-активных веществ. В работе изучено влияние перечисленных параметров на образование наночастиц MgO.

Получение наночастиц MgO с использованием гидроксида натрия в качестве осадителя

Наночастицы MgO получали методом осаждения, используя в качестве осадителя гидроксид натрия в различных концентрациях. Метод получения состоит из двух последовательных стадий. На первой стадии получали промежуточный

продукт синтеза - наночастицы гидроксида магния по следующей химической реакции:



На второй стадии проводили отжиг полученного $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



На первой стадии синтеза для получения наночастиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ готовили 0,2М водный раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и водный раствор NaOH с концентрациями 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,5 М. Проводили термостатирование полученных растворов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и NaOH до температуры 90°C . Затем с помощью перистальтического насоса в раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ по каплям добавляли водный раствор NaOH . Синтез проводили при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки (скорость 1200 об/мин) и поддержании постоянной температуры смеси 90°C . После смешения исходных растворов смесь выдерживали в течении 15 мин при заданной температуре. Контроль температуры смеси осуществляли при помощи термопары, погруженной в раствор.

Полученный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ отделяли центрифугированием (параметры: скорость 4000 об/мин, 5 мин) и многократно промывали бидистиллированной водой. Затем осадок высушивали при температуре 100°C в течении 90 мин.

Получение наночастиц MgO с использованием карбоната натрия в качестве осадителя

Наночастицы MgO получали методом осаждения, используя в качестве осадителя, карбонат натрия. Метод получения состоит из двух последовательных стадий. На первой стадии получали промежуточный продукт синтеза наночастицы гидроксида магния по следующей химической реакции:



Или более сложная реакция:



На второй стадии проводили отжиг полученного $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



На первой стадии синтеза для получения наночастиц $\text{Mg}(\text{OH})_2$ готовили 0,2М водный раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,2М водный раствор $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$. Проводили термостатирование полученных растворов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$ при температуре 90°C. Затем с помощью перистальтического насоса в раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ по каплям добавляли водный раствор $\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$. Синтез проводили при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки (скорость 1200 об/мин) и поддержании постоянной температуры смеси 90°C. После смешения исходных растворов смесь выдерживали в течении 30 мин при заданной температуре. Контроль температуры смеси осуществляли при помощи термопары, погруженной в раствор.

Полученный осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ отделяли центрифугированием (параметры: скорость 4000 об/мин, 5 мин) и многократно промывали бидистиллированной водой. Затем осадок высушивали при температуре 100°C в течении 90 мин.

На второй стадии проводили отжиг полученного осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при температуре 500°C в течении 2 часов для получения наночастиц MgO . Составы и условия получения наночастиц MgO приведены в таблице 4.

Получение наночастиц MgO с использованием ПАВ

Наночастицы MgO получали методом осаждения, используя поверхностно-активное вещество – олеат натрия ($\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$).

На первой стадии готовили 0,2М водный раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 0,4М водный раствор NaOH и водный раствор олеата натрия ($\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$) с концентрацией 0,001 до 0,06 моль/л. Затем проводили смешение раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и олеата натрия и термостатирование растворов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ /олеат Na и NaOH до 90°C. С помощью перистальтического насоса в раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ /олеат Na добавляли NaOH со скоростью 5 мл/мин. Синтез проводили при интенсивном перемешивании с

помощью магнитной мешалки (скорость 1200 об/мин) и поддержании постоянной температуры смеси 90°C. После смешения полученную смесь выдерживали в течение 15 мин при температуре 90°C.

Полученный осадок Mg(OH)₂ отделяли центрифугированием (параметры: скорость 4000 об/мин, 5 мин) и многократно промывали бидистиллированной водой. Затем осадок высушивали при температуре 100°C в течении 90 мин.

На второй стадии проводили отжиг полученного осадка Mg(OH)₂ при температуре 500°C в течении 2 часов для получения наночастиц MgO. Составы и условия получения наночастиц MgO приведены в таблице 4.

Получение наночастиц MgO с различным временем отжига

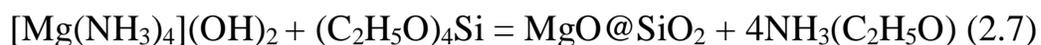
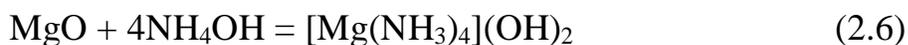
Наночастицы MgO получали по методике, описанной выше. Первая стадия синтеза для всех образцов с различными временами отжига была неизменной. На второй стадии синтеза изменяли температуру отжига осадка в интервале с 400 до 500°C. Составы и условия получения наночастиц MgO приведены в таблице 5.

2.2.2. Получение наночастиц оксида магния с оболочкой оксида кремния

Синтез наночастиц MgO@SiO₂ проводили в 2 стадии. На первой стадии получали наночастицы оксида магния по методике и параметрам, описанным выше. На второй стадии, полученные наночастицы MgO покрывали оболочкой оксида кремния с использованием различных прекурсоров. В данной методике на размер и структуру образующихся наночастиц MgO@SiO₂ влияют природа прекурсора, время выдержки смеси, концентрация исходных компонентов (Na₂SiO₃ и MgO) и другие параметры.

Получение наночастиц MgO@SiO₂ с использованием ТЭОС

За основу методики получения наночастиц MgO@SiO₂ были выбраны следующие химические реакции:



Для проведения серии экспериментов по получения MgO@SiO_2 с использованием ТЭОС готовили раствор воды в этаноле в объемном соотношении 1:4. Затем в 50 мл полученного раствора добавляли 0,5 г порошка наночастиц MgO . Полученную суспензию перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки в течение 20 мин со скоростью 600 об/мин, затем добавляли 3,8 мл аммиака и продолжали перемешивать в течение 20 мин со скоростью 600 об/мин. В приготовленную смесь добавляли 2,1 мл тетраэтоксисилана (ТЭОС) и выдерживали в течение 6 часов.

Полученный осадок наночастиц MgO@SiO_2 отделяли от раствора и других продуктов реакции центрифугированием (скорость - 3000 об/мин, время - 2 мин) и многократной промывкой бидистиллированной водой. Затем осадок отжигали при температуре 100°C около 5 часов.

Получение наночастиц MgO@SiO_2 с использованием метасиликата натрия

За основу методики получения наночастиц MgO@SiO_2 была выбрана следующая химическая реакция:



Для проведения серии экспериментов по получению наночастиц MgO@SiO_2 использовали метасиликат натрия. Готовили исходные образцы суспензии наночастиц оксида магния, путем добавления 0,5 г порошка наночастиц MgO в 50 мл бидистиллированной воды. Полученную смесь перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки в течении 20 мин со скоростью 600 об/мин. Готовили водный раствор Na_2SiO_3 со стехиометрической концентрацией, использовали 50 мл водного раствора метасиликата натрия с концентрацией 0,002 М и раствор соляной кислоты с концентрацией 0,002М.

После того как были приготовлены растворы исходных веществ (суспензия наночастиц MgO , раствор соляной кислоты, раствор силиката натрия) в колбу наливали 50 мл водной суспензии наночастиц оксида магния, в которую затем

добавляли эквимолярное количество водного раствора метасиликата натрия. Полученную смесь перемешивали при помощи верхнеприводной мешалки со скоростью 1000 об/мин в течении 20 мин. В приготовленную смесь MgO/Na_2SiO_3 по каплям с помощью перистальтического насоса со скоростью 3 мл/мин добавляли 100 мл водного раствора соляной кислоты. Процесс проводили при интенсивном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки со скоростью 1000 об/мин.

С целью образования оболочки оксида кремния на наночастицах оксида магния смесь $MgO/Na_2SiO_3/HCl$ выдерживали в течение 8 часов при постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 1000 об/мин. После этого, осадок наночастиц $MgO@SiO_2$ отделяли от раствора и других побочных продуктов реакции центрифугированием (скорость 3000 об/мин в течении 2 мин) и промывкой бидистиллированной водой. После промывки осадок $MgO@SiO_2$ отжигали в муфельной печи при $100^\circ C$ в течении 2 часов.

Получение наночастиц $MgO@SiO_2$ с различным временем выдержки

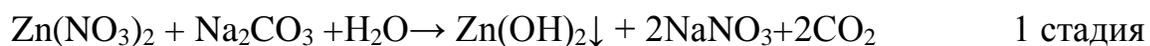
В работе проводили исследования по влиянию времени старения смеси на размер и структуру наночастиц $MgO@SiO_2$. Методика получения аналогична способу получения наночастиц $MgO@SiO_2$ с использованием ТЭОС.

Для проведения экспериментов сначала готовили водно-этанольный раствор в объемном соотношении 1:4 и наночастицы MgO в который добавляли аммиак и ТЭОС. Полученную смесь выдерживали в течении 2, 4, 6, 8 и 12 часов для образования структуры $MgO@SiO_2$. Полученный осадок наночастиц $MgO@SiO_2$ отделяли от раствора и других продуктов реакции центрифугированием (скорость центрифугирования - 3000 об/мин, время - 2 мин) и многократной промывкой бидистиллированной водой промыть и центрифугировать. Затем осадок отжигали при $100^\circ C$ 5 часов.

2.2.3. Получение наночастиц оксида цинка

В работе наночастицы ZnO с размером получали методом осаждения из раствора по методике ранее разработанной на кафедре наноматериалов и нанотехнологии. Наночастицы оксида цинка получали методом осаждения с последующей термической обработкой. В качестве прекурсора используют раствор гексагидрата нитрата цинка ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и раствор карбоната натрия (Na_2CO_3) в качестве осадителя.

Реакции, протекающие при образовании наночастиц ZnO, могут быть описаны следующими стадиями:



К 60 мл 0,5 М раствора Na_2CO_3 при постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки (скорость мешалки 1100 об/мин) приливали по каплям 0,5 М раствор $Zn(NO_3)_2$ в объеме 60 мл. После выпадения осадка белого цвета смесь центрифугировали при скорости 3500 об/мин в течение 5 мин и несколько раз промывали дистиллированной водой и спиртом до достижения нейтрального значения pH среды. Осадок сушили в сушильном шкафу при 100°C в течение 30 мин. Осадок выдерживали в печи в течение 2 ч при 300 °С.

В работе исследовали влияние температуры отжига на размер образующихся наночастиц ZnO на 2ой стадии синтеза. Для этого проводили серию экспериментов, в которых температура отжига наночастиц гидроксида цинка на 2ой стадии составляла 250, 300, 400, 500 и 700°C.

2.2.4. Получение стабильной обратной эмульсии

Для получения устойчивых эмульсий вода/НПЭС использовали смолу марки ПН-609-21М. В 50 мл смолы добавляли нанопорошки ZnO в количестве от 1 до 5 масс %. На полученную смесь воздействовали ультразвуком в течение 15 мин. Далее в смесь добавляли от 10 до 30 масс% воды и перемешивали с помощью

верхнеприводной мешалки в течение 10 мин при 700 об/мин. Далее добавляли Span-80 и продолжали перемешивание со скоростью 1200 об/мин в течение 3 ч.

2.2.5. Получение композиционных наноматериалов на основе НПЭС

Композит с использованием воды в качестве наполнителя

Композиционные наноматериалы на основе НПЭС получали методом химического отверждения. Для этого в полученные на предыдущем этапе устойчивые эмульсии вода/НПЭС, содержащие наночастицы ZnO, MgO, MgO@SiO₂, вводили ускоритель отверждения НЛ-51 и отвердитель М-50. Смесь перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки в течение 10 минут и отверждали при 50°C в течение 1 часа. Затем выдерживали при комнатной температуре 5-7 дней до испытаний свойств.

Композит с использованием полифосфата аммония

При ультразвуковом воздействии в течение 15 минут в смолу вводили ПФА и нанопорошки оксидов металлов. Далее добавляли ускоритель и отвердитель при постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки после каждого введения. Композиты отверждали при 60°C в течение 4 часа. Полученный композит оставляли при комнатной температуре до проведения испытаний в таблице 6.

Составы композиций на основе ненасыщенной полиэфирной смолы

| Смола | H ₂ O | Нанопорошки | | | Ускоритель | Отвердитель |
|--------|------------------|-------------|-------------|-----|------------|-------------|
| | | MgO | MgO с модиф | ZnO | | |
| Масс % | | | | | | |
| 86,16 | 10 | 1 | | | 0,26 | 2,58 |
| 85,19 | | 2 | | | 0,26 | 2,55 |
| 84,22 | | 3 | | | 0,25 | 2,53 |
| 82,28 | | 5 | | | 0,25 | 2,47 |
| 76,48 | 20 | 1 | | | 0,23 | 2,29 |

| Смола | H ₂ O | Нанопорошки | | | Ускоритель | Отвердитель |
|--------|------------------|-------------|-------------|-----|------------|-------------|
| | | MgO | MgO с модиф | ZnO | | |
| Масс % | | | | | | |
| 75,51 | 30 | 2 | | | 0,23 | 2,26 |
| 74,54 | | 3 | | | 0,22 | 2,24 |
| 72,60 | | 5 | | | 0,22 | 2,18 |
| 66,79 | | 1 | | | 0,2 | 2,01 |
| 65,83 | | 2 | | | 0,2 | 1,97 |
| 64,86 | | 3 | | | 0,19 | 1,95 |
| 62,92 | | 5 | | | 0,19 | 1,89 |

| Смола | Zno | ПФА | Ускоритель | Отвердитель |
|--------|-----|-----|------------|-------------|
| Масс % | | | | |
| 90,03 | 2 | 5 | 0,27 | 2,70 |
| 89,06 | | 6 | 0,27 | 2,67 |
| 88,09 | | 7 | 0,27 | 2,64 |
| 87,12 | | 8 | 0,27 | 2,61 |
| 86,16 | | 9 | 0,26 | 2,58 |
| 85,18 | | 10 | 0,27 | 2,55 |
| 84,22 | | 11 | 0,26 | 2,52 |

2.2.6. Методы исследований наночастиц и композиционных материалов

ИК- Фурье-спектроскопия

ИК-Фурье спектры получали на приборе Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc) в области 375 до 4000 с⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток в KBr для измерения.



Рис.21.Спектрометр Nicolet 380

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Для определения размера, формы поверхности и степени распределения наночастиц в полимер был использован сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6510 в ЦКП РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Для измерения необходимо зафиксировать образец на алюминиевых объектных столиках электропроводным углеродным скотчем. Затем на образцы напыляют тонкий слой платины (8 нм) в установке магнетронного напыления методом электродугового испарения платины.



Рис.22. СЭМ JEOL JSM-6510LV

Просвечивающая электронная микроскопия

Морфологию образцов изучали с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-JEM-1011 с ускоряющим напряжением от 40 до 100 кэВ и увеличением от 100 до 600000. Перед экспериментами наночастицы соединения приготовили в виде суспензии в воде и распыляли ультразвуком на медную решетку, предварительно покрытую углеродом.

Рентгеновская дифрактометрия

Определение фазового состава и структуры полученных нанопорошков было проведено с помощью дифрактометра Bruker D8 Advances излучением $\text{CuK}\alpha$ (длина волны $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$). Напряжение на трубке составляло 50 кВ, ток - 60 мА; медный катод без монохроматора; съемка в геометрии Брегга-Брентано; диапазон дифракционных углов изменялся от 5° до 80° ; шаг съёмки составлял $0,1^\circ$.

Термогравиметрический анализ

Для проведения термогравиметрического анализа образцов полимерных композиционных наноматериалов использовали синхронный термоанализатор NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Измерения проводили в интервале 25 – 600°C, со скоростью нагрева – 10 град./мин в среде азота в алюминиеских тиглях. Навески образцов составляли 3 – 4 мг при точности непрерывного взвешивания 0,1 мг.



Рис. 23. Синхронный термоанализатор STA 449 F5 Jupiter.

Определение скорости горения

Скорость горения композиционных наноматериалов на основе НПЭС определяли по ГОСТ 21207-81- Пластмассы. Метод определения воспламеняемости. Для этого пластинку образца размером 75x10x1 мм закрепляли по ширине в горизонтальном положении таким образом, чтобы длина незакрепленной части образца была не менее 40 мм. Затем образец поджигали при помощи горелки, пламя которой устанавливается под углом $45 \pm 1^\circ$. После поджога образца выключали горелку и одновременно включали секундомер и измеряли время горения образца.

Определение коксового остатка

Величину карбонизированного остатка композиционных наноматериалов на основе НПЭС определяли в соответствии с ГОСТ 19932-99 «Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона» с внесением изменений в температурный и временной интервал проводимых экспериментов.

Коксовое число вычисляют по формуле:

$$\text{КЧ} = \frac{m_1 * 100}{m_0}, \%$$

где m_1 - масса продукта после сжигания, г.; m_0 - масса образца до сжигания, г

Определение прочности при статическом изгибе

Прочность на изгиб является мерой, показывающей, насколько хорошо материал сопротивляется изгибу. Определение проводят по ГОСТ 4648-2014 «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб». Образцы, изготовленные механической обработкой или прессованием, имеют форму бруска размером 120x15x10 мм. Скорость нагружения определяется скоростью движения давящего стержня, закрепленного в подвижной головке испытательной машины, которая находится в пределах 20-60 мм/мин. В момент разрушения образца по шкале прибора определяют нагрузку в Ньютонах (Н) и величину прогиба в мм. Разрушающее напряжение при изгибе, для полимерных материалов, обычно превышает разрушающее напряжение при растяжении. Прочность при статическом изгибе в МПа вычисляют по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{1,5Fl}{bh^2}$$

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

Определение прочности при сжатии

Определение проводят по ГОСТ 4651-82 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие». Испытание проводят на пяти образцах, имеющих форму цилиндра диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Перед испытанием измеряют каждый образец и вычисляют площадь его поперечного сечения. Образец помещают между двумя плитами машины и подвергают действию равномерно возрастающего сжимающего усилия со скоростью нагружения 2,5 МПа/с до полного разрушения образца.

Прочность при сжатии в МПа вычисляют по формуле:

$$\sigma_{\text{сж}} = \frac{F}{S}$$

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

Относительную деформацию находят по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} * 100\%$$

где Δh – изменение высоты образца, мм; h_0 – начальная высота образца, мм.

Определение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве

Определение проводят по ГОСТ 11262- 2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Образцы для испытания изготавливают в форме гантели с общей длиной 150, шириной головки 20, длиной рабочей части 60, шириной рабочей части 10 и ее толщиной 1-4 мм. Перед испытанием измеряют толщину и ширину той части образца, которая подвергается разрыву, и вычисляют площадь ее поперечного сечения. Образец закрепляют в зажимах машины и подвергают воздействию равномерно возрастающей нагрузки со скоростью растяжения 10...20 мм/мин до разрыва образца. Прочность при растяжении в МПа вычисляют по формуле:

$$\sigma_{\text{раст}} = \frac{F}{S};$$

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

Относительное удлинение образца при разрыве в % и его первоначальной длине вычисляют по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} * 100\%;$$

где l_0 – первоначальная длина образца, равная расстоянию между зажимами машины, мм; Δl – изменение длины образца в момент разрыва, мм.

3. Экспериментальная часть

3.1. Исследование свойств полученных наночастиц

3.1.1. Исследование свойств наночастиц оксида магния

В работе использовались ряд методов, перечисленных в пункте 2.2.1 для изучения свойств наночастиц оксида магния.

Влияние типа осадителя на формирование наночастиц оксида магния

В работе для получения наночастиц MgO мы испытали два вида осадителя: гидроксид натрия и карбонат натрия. Для определения влияния типа осадителя на формирование наночастиц MgO проводили серию экспериментов, в которой в качестве осадителя использовали гидроксид или карбонат натрия. На рисунке 24 приведены ПЭМ-изображения наночастиц гидроксида магния, полученных с помощью гидроксида натрия (а), карбоната натрия (б). Как видно из представленных изображений, карбонат натрия не приводит к формированию оксида магния. Поэтому в работе дальнейшие эксперименты по получению наночастиц оксида магния проводили с использованием только гидроксида натрия в качестве осадителя.

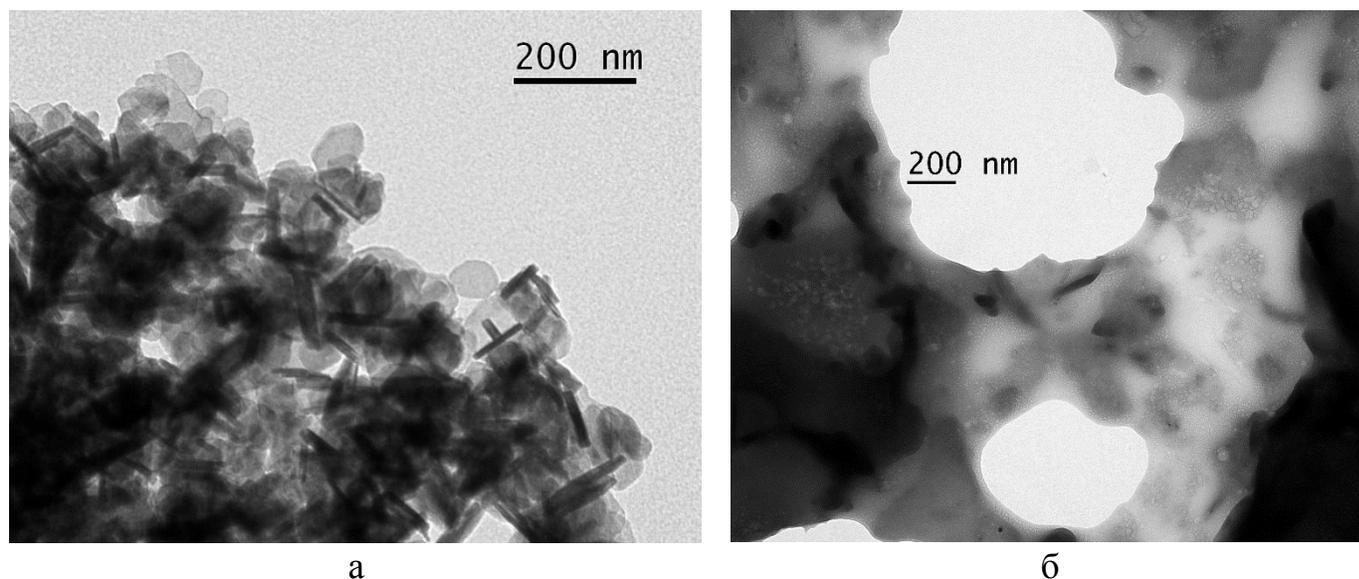


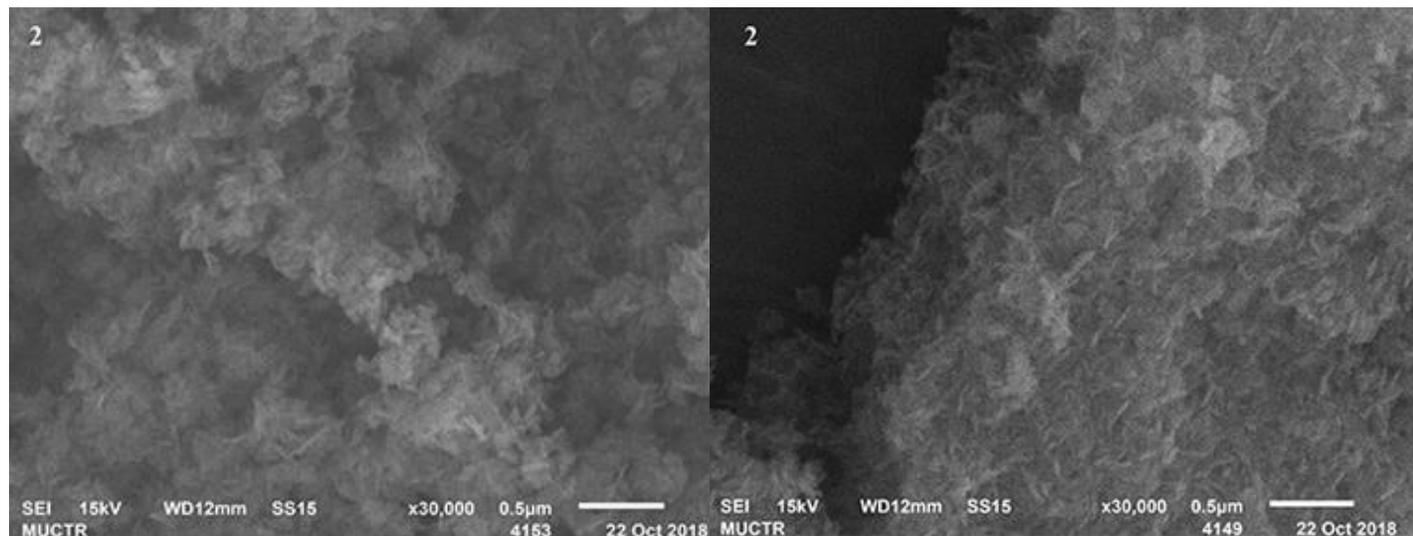
Рис. 24. ПЭМ-изображения образцов наночастиц гидроксида магния, полученных с помощью гидроксида натрия (а), карбоната натрия (б)

Влияние pH раствора на размер частиц оксида магния

Известно, что кислотность среды (pH) а реакциях осаждения влияет на морфологию (размер и форму) наночастиц соединений металлов. Это связано с изменением концентрации ионов OH^- в растворе. Увеличение концентрации ионов OH^- способствует стабилизации наночастиц соединений металлов за счёт формирования вокруг них сольватной оболочки.

В работе исследовалось влияние pH на размер образующихся частиц оксида магния. Для этого в рамках первой стадии синтеза проводилась серия экспериментов, в которой варьировалась концентрация исходного раствора гидроксида натрия 0,2, 0,4, 0,6, 1 и 1,5 М. За счет этого изменялась pHраствора, при этом концентрация нитрата магния оставалась постоянной 0,2М.

Установлено, что размеры наночастиц гидроксида магния изменяются скачкообразно с 450 до 80 нм. На рисунке приведены СЭМ изображения наночастиц MgO , полученных при концентрации гидроксида натрия 0,4М (а) и 1 М (б). В таблице 7 приведены размеры наночастиц гидроксида магния, полученные с различной исходной концентрацией осадителя.



а

б

Рис.25. СЭМ-изображения наночастиц MgO , полученных при концентрации гидроксида натрия 0,4М (а) и 1 М (б).

Влияние концентрации гидроксида натрия на размер наночастиц
гидроксида магния

| Концентрация NaOH, М | Средний размер наночастиц (ПЭМ), нм | Средний размер наночастиц (СЭМ), нм |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 0,2 | 450±60 | - |
| 0,4 (стехиометрический) | 200±30 | 200±30 |
| 0,6 | 200±30 | 180±30 |
| 1 | 200±30 | 180±30 |
| 1,2 | 80±12 | 80±12 |
| 1,5 | 80±12 | - |

В интервале концентраций от 0,4 до 1М средний размер частиц равен 200±32 нм (данные с ПЭМ), в интервале от 1,2 до 1,5 М – 80± 12 нм (рисунок 25.а). Стабилизация наночастиц гидроксида магния за счет гидроксид ионов ОН появляется при концентрациях осадителя от 1,2 до 1,5 М (при значениях рН свыше 13,5).

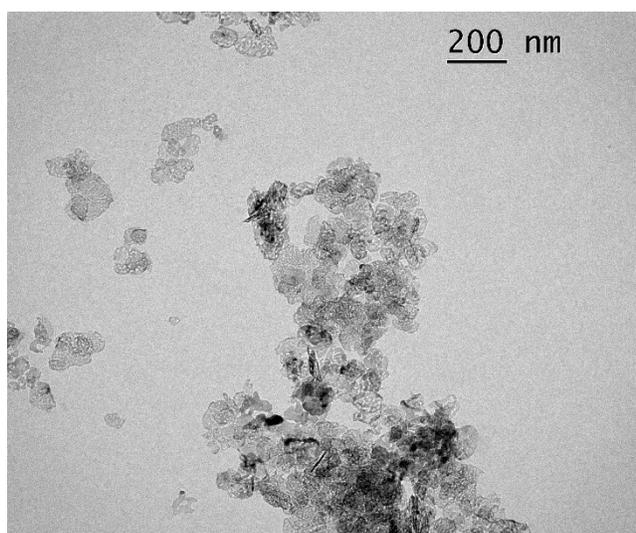
Следует отметить, что при концентрациях гидроксида натрия менее 1 М происходило образование как сферических, так и пластинчатых частиц гидроксида магния.

Для отделения осадка гидроксида магния от избытка щелочи до достижения нейтрального значения рН промывочной жидкости потребовалось более 10 циклов центрифугирования и промывки бидистиллированной водой. Это приводит к низкому выходу продукта синтеза (менее 35%). Поэтому в работе использовали другие методы для контролируемого уменьшения размеров наночастиц оксида магния.

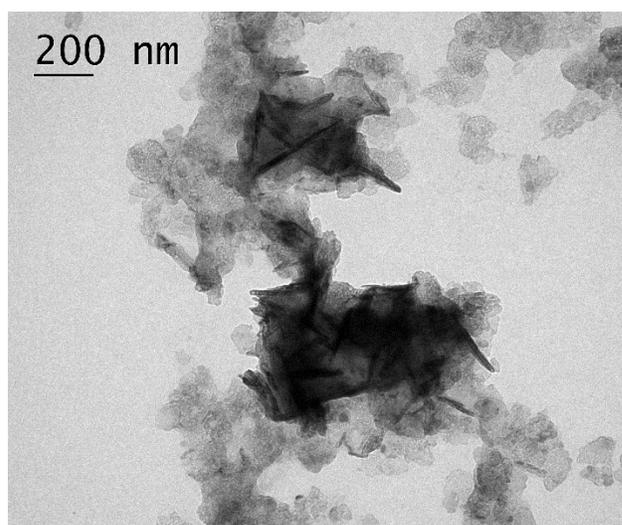
Влияние ПАВ (олеата натрия) на размеры и структуру наночастиц оксида магния

Добавление поверхностно-активного вещества приводит к ограничению роста наночастиц гидроксида магния в растворе. Для исследования влияния ПАВ на размеры и структуру наночастиц MgO была проведена серия экспериментов в рамках первой стадии синтеза, т.е. при получении наночастиц Mg(OH)₂. Для этого готовили 0,2М растворы Mg(NO₃)₂, в которые добавляли водные растворы олеата натрия с концентрациями от 0,001 до 0,06 моль/л. Полученную смесь перемешивали в течении 15 минут, затем добавляли 0,4 М раствор гидроксида натрия. Далее синтез проводили по описанной в п.2.2.1 методике.

Установлено, что увеличение концентрации олеата натрия до 0,01 моль/л приводит к уменьшению среднего размера наночастиц гидроксида и оксида магния. На рисунке 24 в приведено ПЭМ-изображение наночастиц Mg(OH)₂, полученных без добавления ПАВ. Средний размер полученных наночастиц составляет 150±20 нм. На рисунке 26 приведены ПЭМ-изображения наночастиц MgO, полученные с концентрацией олеата натрия 0,004 моль/л. Показано, что наночастицы MgO, полученные при такой концентрации ПАВ, представляют собой пластинки со средним размером 55±15 нм и толщиной около 10 нм.



а



б

Рис. 26. ПЭМ-изображение наночастиц MgO, полученные с разной концентрацией олеата натрия 0,004 моль/л(а), 0,016 моль/л (б)

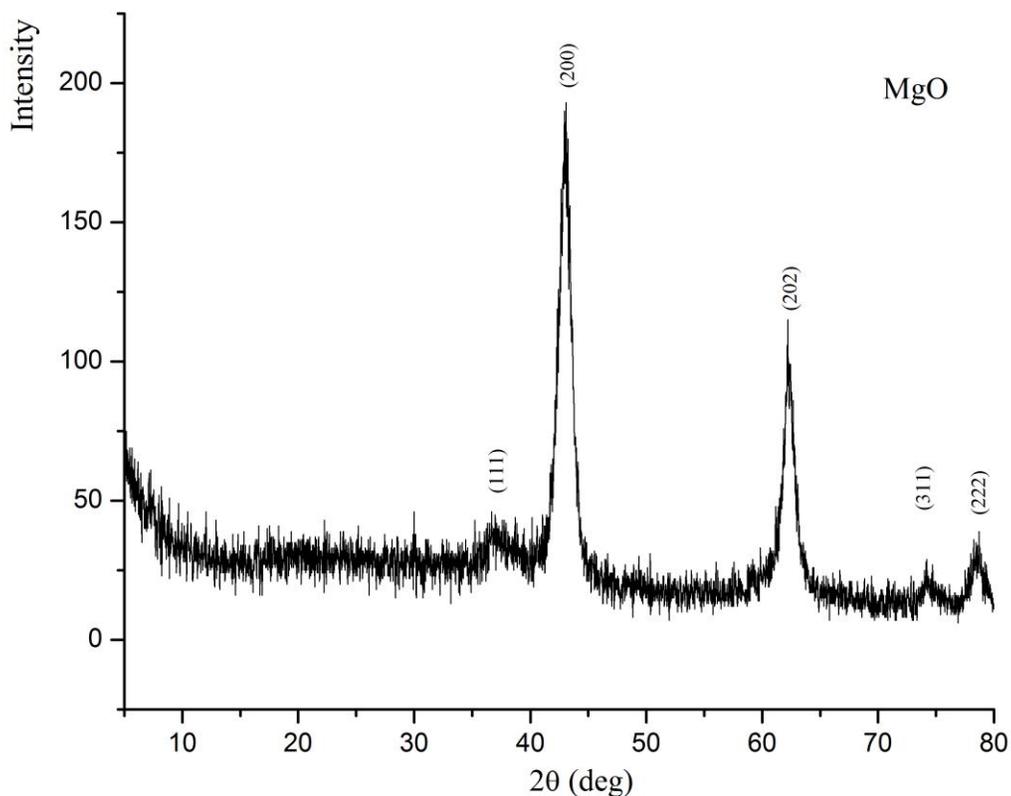
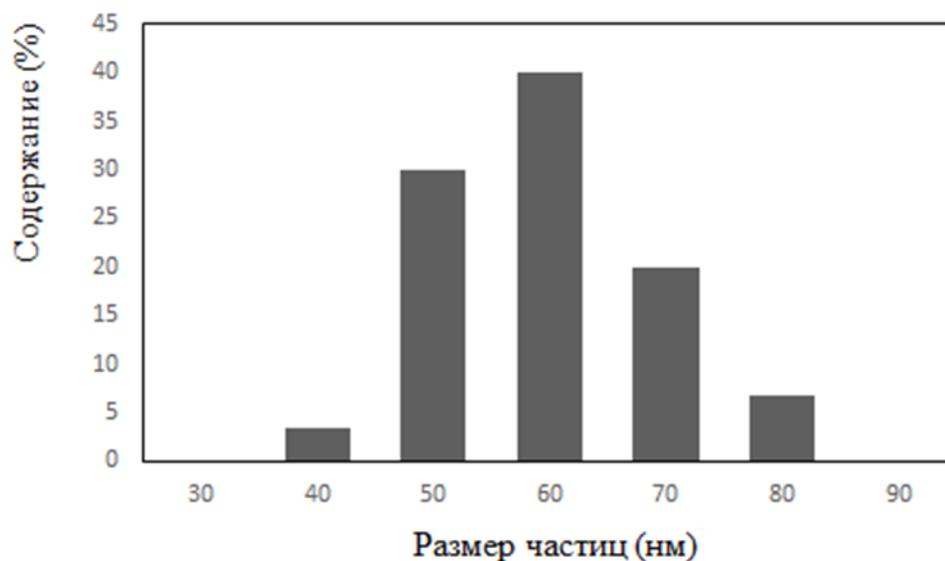


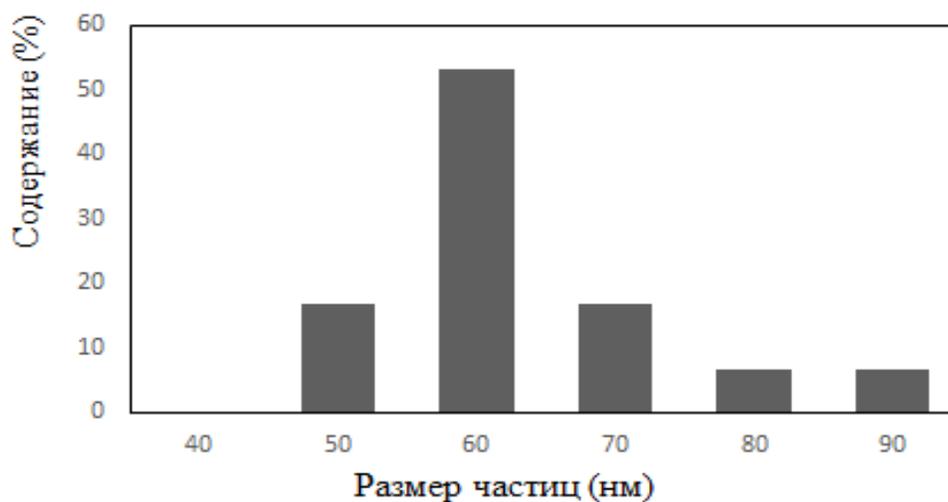
Рис. 27. РФА - наночастиц MgO при 0,004 моль/л олеата натрия

Установлено, что при концентрации олеата натрия выше 0,01 моль/л не происходит значительного уменьшения размера наночастиц MgO (рисунке 26). При этом отсутствие границ между отдельными частицами на ПЭМ-изображениях свидетельствует о формировании «слабой» кристаллической структуры. Это подтверждают данные, полученные с помощью РФА. На рисунке приведена дифрактограмма образца наночастиц MgO, полученные с концентрацией олеата натрия 0,004 моль/л. Установлено, его фазовый состав и характерные пики ((4,79,

2,37, 1,57 d(Å)) индексируется по кубической фазе MgO, указанной в базе данных JCPDS.



(1)



(2)

Рис. 28. Распределение размеров наночастиц оксида магния (1)- наночастиц оксида магния с 0.004М ПАВ, (2)- с 0.016М ПАВ

Статистический анализ ПЭМ-изображений показал, что предложенная методика получения наночастиц оксида магния способствует формированию

наночастиц с узким распределением по размеру. Соответствующие распределения наночастиц по размеру, построенные по данным СЭМ, приведены на рисунке 28.

В дальнейшем в работе для получения образцов наночастиц оксида магния использовали поверхностно-активное вещество (олеат натрия) с концентрацией 0,004 моль/л.

Влияние температуры и времени отжига на образование наночастиц оксида магния

На второй стадии получения наночастиц MgO проводили отжиг наночастиц Mg(OH)₂. Для получения образцов заданного размера и без примесей, обусловленных использованием олеата натрия, в работе исследовали влияние температуры и времени отжига на образование наночастиц MgO. Для этого проводили серию экспериментов, в которой варьировали температуру отжига от 300 до 500°C и время от 30 до 180 минут.

Из рисунка 30 приведены ПЭМ-изображения, полученные при различных температурах прокаливания Mg(OH)₂. Установлено, что температура отжига влияет на размер образующихся наночастиц MgO. С увеличением температуры прокаливания с 300 °C до 500°C средний размер наночастиц MgO уменьшается с 80 до 55 нм. Температура отжига влияет на кристалличность наночастиц MgO. При увеличении температуры с 300°C до 500°C степень кристалличности меняется. При температуре 300°C образец гидроксид магния остается частично аморфным. В температурном интервале 400°C - 500 °C наночастицы MgO имеют высокую степень кристалличности. Это также косвенно подтверждается данными, полученными с помощью ИК-Фурье спектроскопии.

С помощью ИК-Фурье спектроскопии установлено, что при температуре 500°C и времени отжига 120 минут происходит формирование наночастиц MgO и удаление побочных продуктов и примесей. На рисунке 29 приведен соответствующий спектр. На графике отсутствуют полосы поглощения, принадлежащие олеату натрия,

деформационные колебания группы CH_2 (область 1450 см^{-1}), валентные симметричные колебания CH_2 (область $2840\text{-}2860 \text{ см}^{-1}$) для связи, валентные асимметричные колебания CH_2 (область $2920\text{-}2930 \text{ см}^{-1}$), валентные колебания RCOO (область 1560 см^{-1}), а полосы поглощения (864 и 695 см^{-1}) соответствуют связи Mg-O . В таблице описаны параметры ИК-спектра, расшифрованы прочие пики.

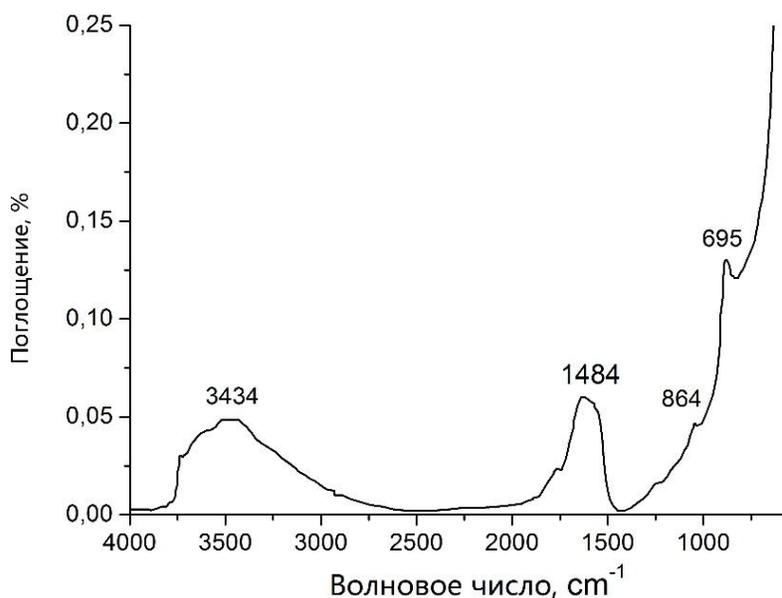


Рис. 29. ИК-спектр экспериментального образца наночастиц MgO , полученных при температуре отжига $500 \text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 7. Данные ИК-Фурье анализа для наночастиц MgO , полученных при температуре отжига $500 \text{ }^\circ\text{C}$

| Параметр | Волновое число | Интенсивность | Связь |
|-------------------|------------------|---------------|-------------------------------------|
| Единицы измерения | см^{-1} | доля | - |
| Значения | 695.88 | 0.129 | Mg-O |
| | 864.44 | 0.0461 | Mg-O |
| | 1484.36 | 0.0599 | Симметричные колебания O-H |

| | | | |
|--|---------|--------|-------------------------|
| | 3434.63 | 0.0491 | Валентные колебания O-H |
|--|---------|--------|-------------------------|

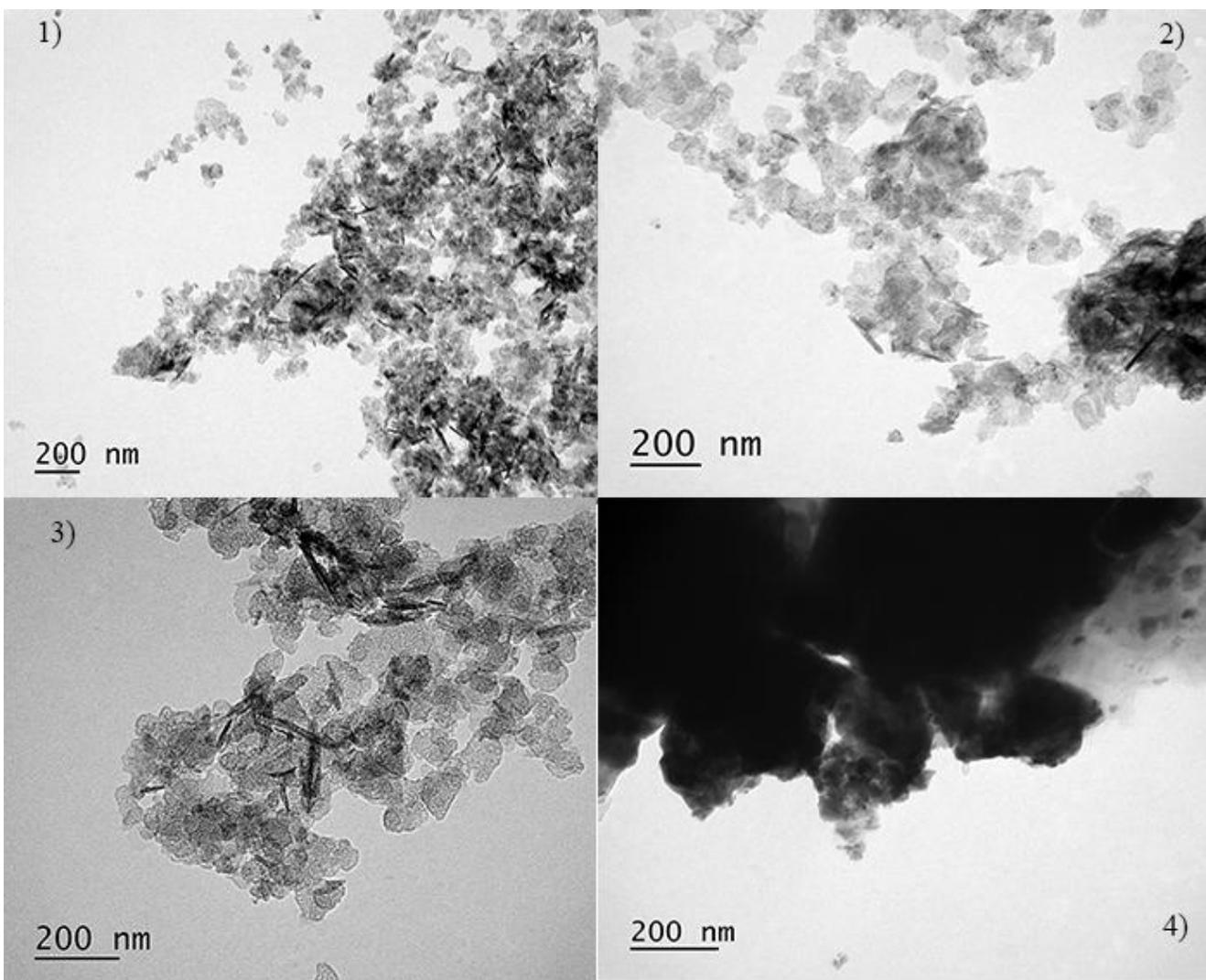


Рис. 30. ПЭМ-изображения наночастиц оксида магния прокаливание при 500°C (1), прокаливание при 400 °C (2), прокаливание при 450 °C (3), прокаливание при 300 °C (4).

Установлено, что температуры отжига равной 500°C и времени отжига 2 часа достаточно для удаления побочный продуктов. Далее в работе для получения образцов наночастиц оксида магния и очистки от побочных продуктов синтез использовали отжиг при температуре 500°C в течении 2 часов.

3.1.2. Модификация оксида магния

Важным параметром создания огне- и термостойких полимерных композиционных материалов, содержащих антипирены, является равномерным распределением добавки в полимерной матрице. Для решения этой задачи в работе поверхность оксида магния модифицировали оксидом кремния. Наночастицы MgO@SiO_2 получали в соответствии с методикой, описанной в пункте 2.2.2.

Влияние прекурсора на образование наночастиц MgO@SiO_2

В работе для получения наночастиц MgO@SiO_2 использовали два прекурсора: тетроэтоксисилан и метасиликат натрия. Известно, что оба этих соединения являются прекурсорами для образования SiO_2 . Для исследования влияния природы прекурсора оксида кремния на образование наночастиц MgO@SiO_2 была проведена серия экспериментов, в которой в качестве прекурсора использовались ТЭОС и метасиликат натрия.

Для оценки влияния прекурсора на образование наночастиц MgO@SiO_2 полученные образцы исследовали с помощью ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 31 приведены ИК-Фурье спектры образцов, полученных с использованием обоих прекурсоров. Установлено, что на графике образца, полученного из метасиликата натрия, отсутствуют характеристические пики связи Mg-O. Из этого следует, что использование метасиликата натрия в качестве прекурсора оксида кремния не приводит к образованию наночастиц структуры MgO@SiO_2 . На спектре образца, полученного из тетроэтоксисилана, присутствуют полосы поглощения характерные для связи Si-O-Si (1097 cm^{-1}) и Mg-O (435 cm^{-1}). Описание остальных полос поглощения приведено в таблице 8. Следовательно, использование ТЭОС приводит к образованию наночастиц MgO покрытых оболочкой SiO_2 .

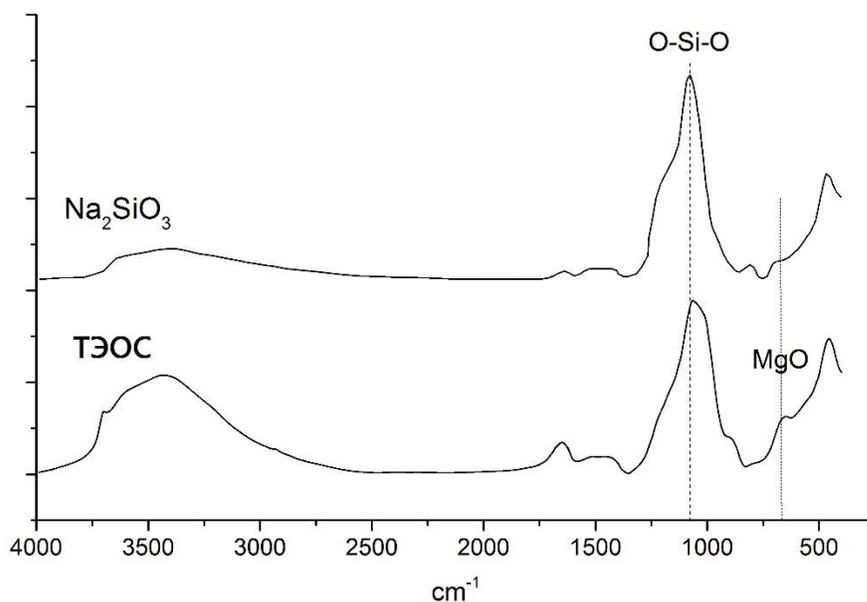


Рис. 31. ИК-Фурье спектр образцов, полученные из разных прекурсоров

Таблица 8. Расшифровка ИК-Фурье спектра экспериментального образца наночастиц MgOс оболочкой SiO₂

| № п/п | Волновое число, см ⁻¹ (пики) | Фрагмент молекулы |
|-------|---|-------------------------|
| 1 | 473 | Si-O |
| 2 | 695 | Mg-O |
| 3 | 864 | Mg-O |
| 4 | 1097 | Si-O |
| 5 | 1637 | Колебания C-O |
| 6 | 3423 | Валентные колебания O-H |

Полученные результаты также подтверждаются результатами рентгеноспектрального микроанализа. В таблице 9 приведены данные элементного анализа образцов, полученных из прекурсора тетроэтоксисилана и метасиликата натрия, которые подтверждают сделанные выводы.

Таблица 9

Элементный состав наночастиц образцов оксида магния, полученных из прекурсора тетроэтоксисилана и метасиликата натрия

| Время выдержки | Участок | Mg, масс % | C, масс % | O, масс % | Si, масс % | Сумма |
|----------------------------------|---------|------------|-----------|-----------|------------|-------|
| ТЭОС | 1 | 23.02 | 0.14 | 54.98 | 21.81 | 100 |
| | 2 | 21.41 | 0.02 | 60.42 | 18.15 | 100 |
| Na ₂ SiO ₃ | 1 | 1.23 | 0.14 | 52.22 | 46.41 | 100 |
| | 2 | 3.54 | 0.12 | 44.71 | 51.60 | 100 |

На рисунке 32 приведено ПЭМ-изображение наночастиц MgO@SiO₂, демонстрирующие образование оболочки SiO₂. Средний размер наночастиц MgO@SiO₂ при этом равен 65 нм, а размер оболочки SiO₂ не более 10 нм.

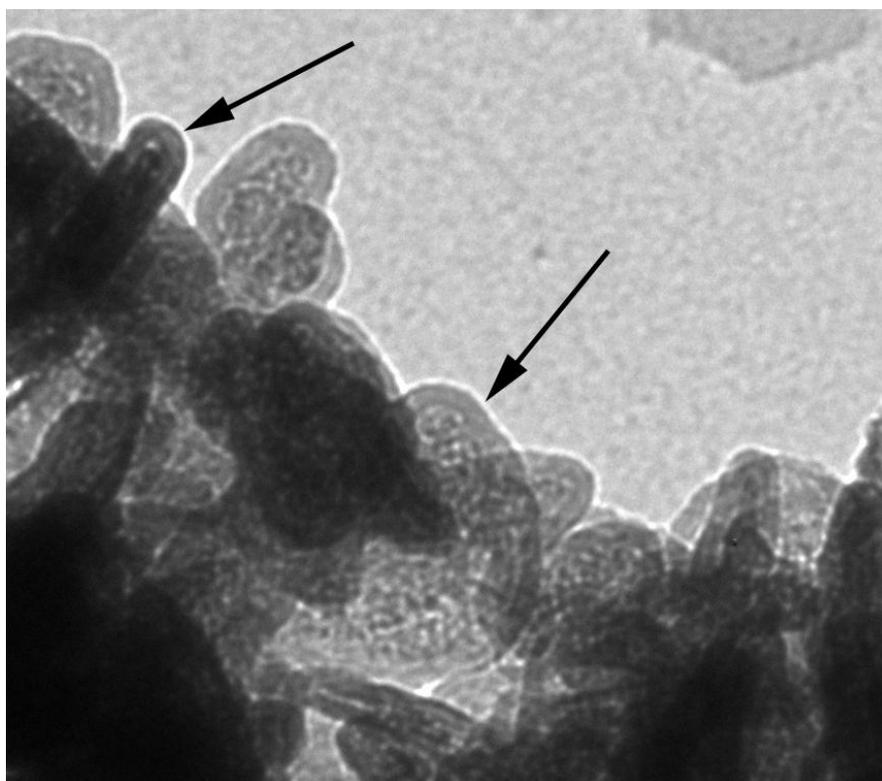


Рис. 32. ПЭМ-изображения образца MgO@SiO₂

Далее в работе для получения наночастиц MgO@SiO_2 в качестве прекурсора использовали тетроэтоксисилан,

Влияние времени выдержки раствора на образование наночастиц MgO@SiO_2

В работе исследовали влияние времени старения смеси на образование наночастиц MgO@SiO_2 . Для этого проводили серию экспериментов, в которой получали образцы наночастиц MgO@SiO_2 с временем старения равным 2, 4, 6, 8 и 12 часов. Для проведения экспериментов сначала готовили водно-спиртовой раствор наночастиц MgO , в который добавляли аммиак и ТЭОС. Полученную смесь выдерживают в течении 2, 4, 6, 8 и 12 часов для образования структуры MgO@SiO_2 .

С помощью ПЭМ было установлено, что оболочка оксида кремния образуется только у образцов с временем выдержки 6 и 8 часов. На ПЭМ-изображении, приведенном на рисунке 33, видны отдельные пластинки MgO@SiO_2 . Времени выдержки менее 6 часов недостаточно для образования оболочки SiO_2 на поверхности наночастиц MgO . При выдержке смеси свыше 8 часов происходит агломерация отдельно образованных частиц SiO_2 и MgO (рисунок 33).

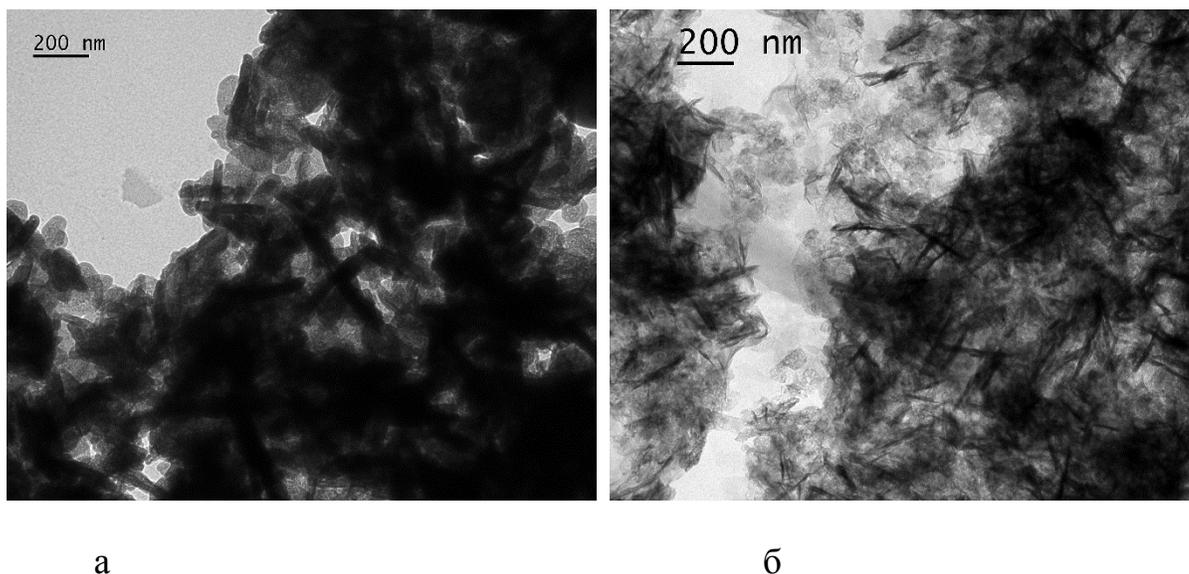


Рис.33. ПЭМ-изображение наночастиц MgO@SiO_2 с временем старения (а) 8 ч и (б) 12 ч.

Частицы оксида магния, покрытые оболочкой оксида кремния, полученные при меньшем времени выдержки, имеют меньший разброс по размерам и более равномерное распределение оксида кремния на поверхности оксида магния, чем у частиц при большем времени старения.

Получение наночастиц MgO@SiO_2 подтверждают данные РФА. Приведенные на рисунке 34 пики ((4,79, 2,37, 1,57 d(Å)), характерные для MgO , присутствуют на обеих дифрактограммах. Аморфное гало, которое можно отнести к SiO_2 появляется только в случае наночастиц MgO@SiO_2 . Это указывает на образование оболочки оксида кремния на поверхности оксида магния. Отсутствие других пиков указывает на высокую степень кристалличности полученных наночастиц MgO@SiO_2 .

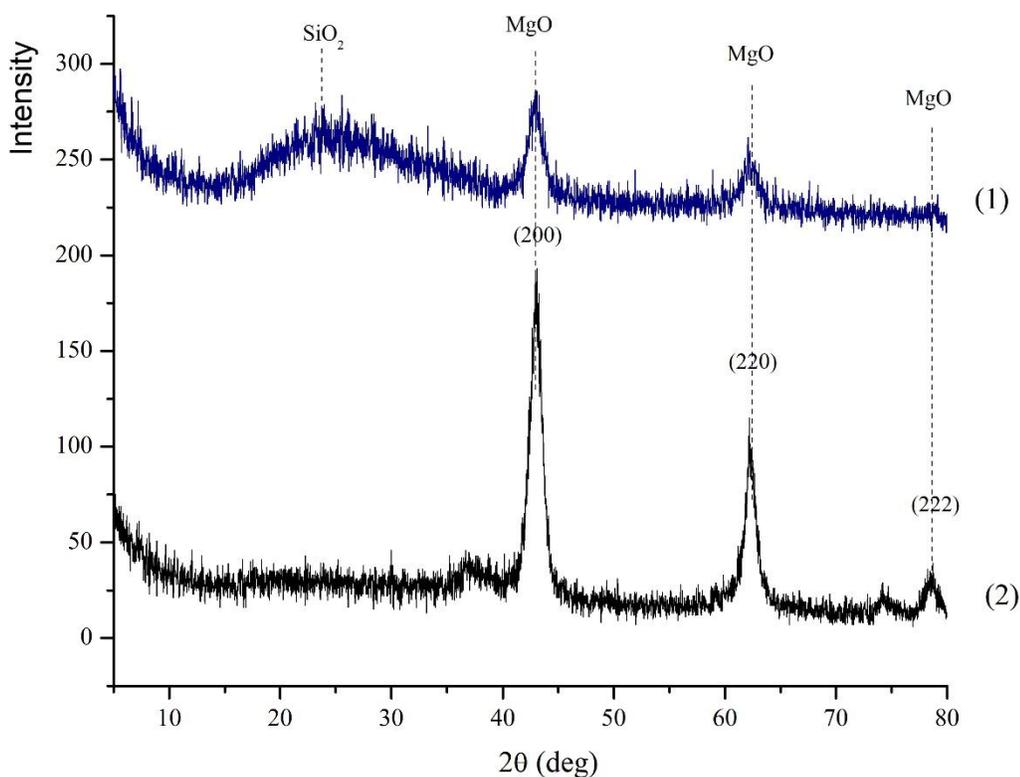


Рис. 34. Дифрактограммы наночастиц MgO@SiO_2 (1), наночастиц MgO (2)

Далее в работе для получения наночастиц MgO@SiO_2 использовали время выдержки равное 6 часам, после чего старение останавливали.

3.1.3. Исследование наночастиц оксида цинка

Наночастицы оксида цинка синтезировали по методике, описанной ранее в разделе 2.2.3. Для исследований свойств были применимы следующие методы.

В работе исследовали влияние температуры отжига на 2ой стадии синтеза на размер наночастиц ZnO. Для этого проводили серию экспериментов, в которых варьировали температуру отжига наночастиц гидроксида цинка от 250 до 700°C.

Влияние температуры отжига на размер наночастиц ZnO исследовали с помощью СЭМ и РФА. На рисунке приведены СЭМ-изображения, для температуры отжига 300, 500 и 700°C, которые показывают, что увеличение температуры отжига ведет к росту размера наночастиц с диапазона от 50-100 (± 15 нм) до 70-110 (± 20 нм). Это объясняется тем, что при повышении температуры прокаливании происходит рекристаллизация наночастиц ZnO, в результате чего образуются наночастицы большего размера. Результат также подтвержден с помощью метода РФА, представленного на рисунке 35.

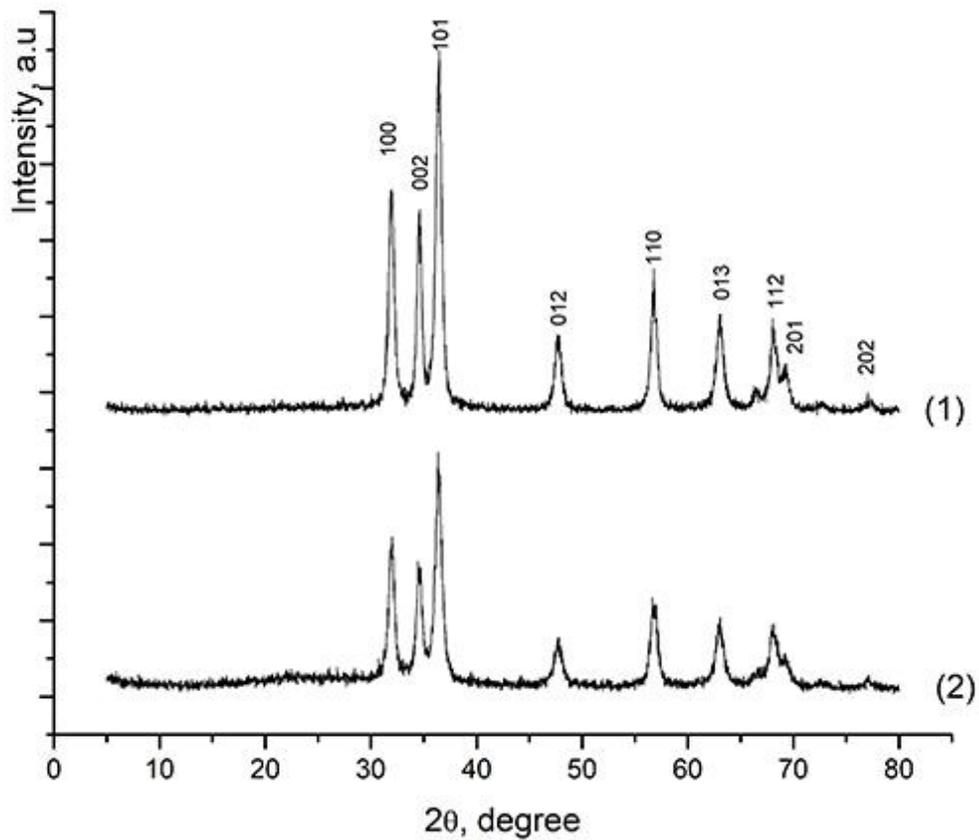
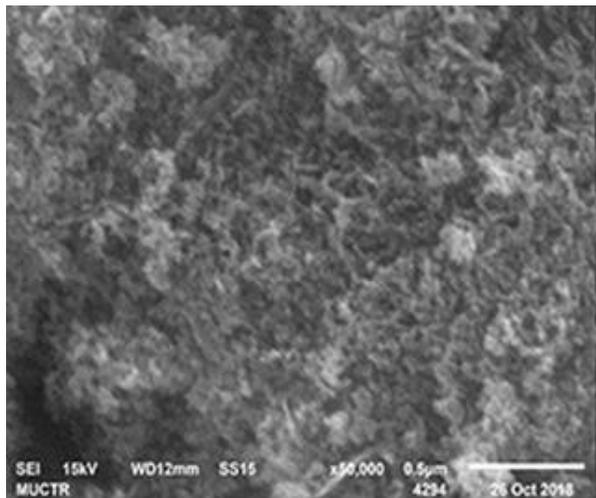
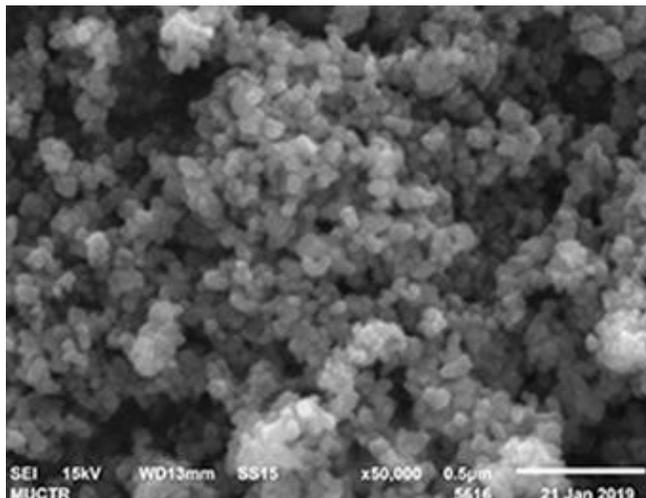


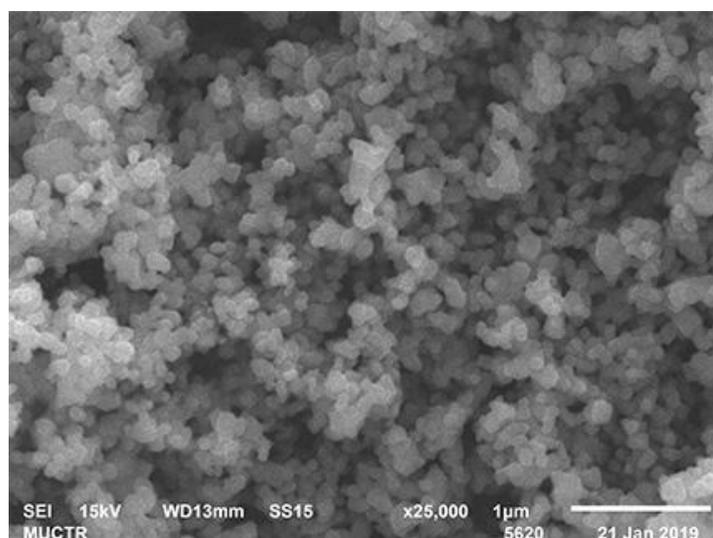
Рис. 35. РФА- наночастиц ZnO при времени отжига (1) 500°C, (2) 300 °C



а



б



В

Рис. 36. СЭМ-изображения наночастиц оксида цинка, полученных при времени отжига 300°C (а), 500°C (б), 700°C (в).

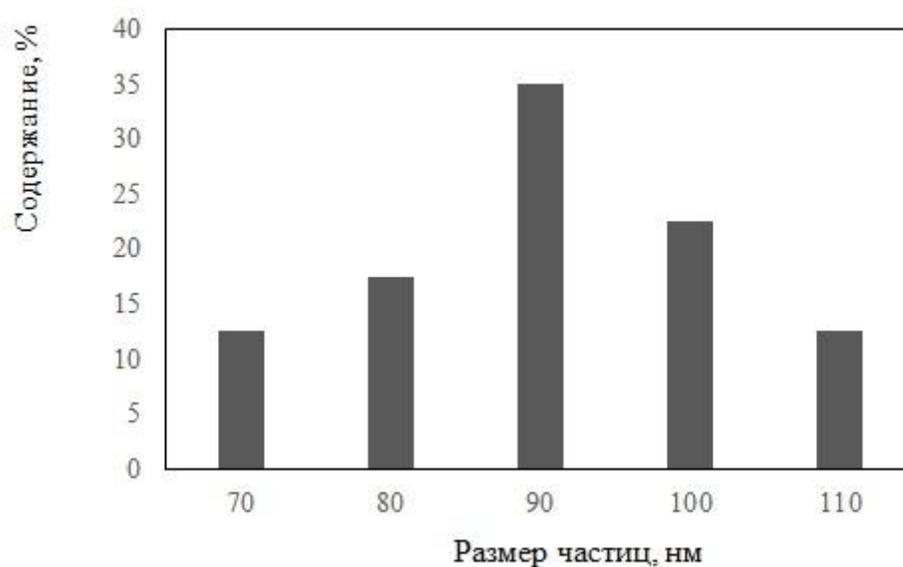


Рис. 37. Распределение размеров частиц при температуре прокаливания 700°C

Из данных РФА, приведенных на рисунке 37, можно сделать вывод, что наночастицы ZnO с высокой степенью кристалличности образуются уже при температуре 300°C. На дифрактограмме присутствуют значения межплоскостных

расстояний трех наиболее интенсивных пиков 2.82, 2.82, 2.48 и соответствующие им углы 2θ 31.82° , 34.33° , 36.49° , характерные для гексагональной структуры ZnO. Индексы отражений (100), (002), (101), (012), (110), (013), (112), (201) и (202) свидетельствуют о фазовой кристалличности оксида цинка. Полученные дифракционные пики очень острые и узкие. Кроме того, на дифрактограмме отсутствуют пики побочных продуктов, таких как $Zn(OH)_2$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, которые можно наблюдать при температуре отжига $250^\circ C$.

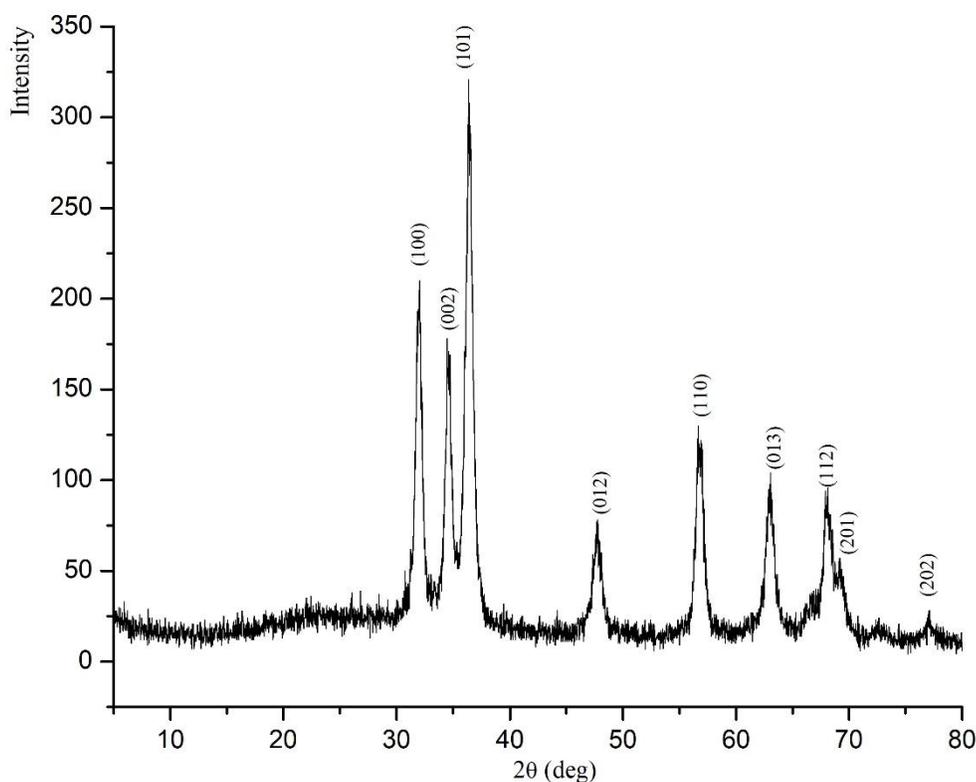


Рис.38 . РФА - наночастицы оксида цинка

В настоящей работе исследовали размер и состав полученных наночастиц оксида цинка, использующиеся в дальнейшем в качестве замедлителей горения ненасыщенных полиэфирных смол. Для исследований свойств применяли ИК-Фурье спектроскопию и ПЭМ.

Для оценки размера и формы полученных в данной работе наночастиц оксида цинка, использовали ПЭМ. На основании данных полученных с ПЭМ можно сделать вывод, что наночастицы ZnO имеют близкую к сферической форму и средний размер 30 ± 5 нм (рис. 39). Наночастицы ZnO имеют достаточно равномерное распределение по размерам.

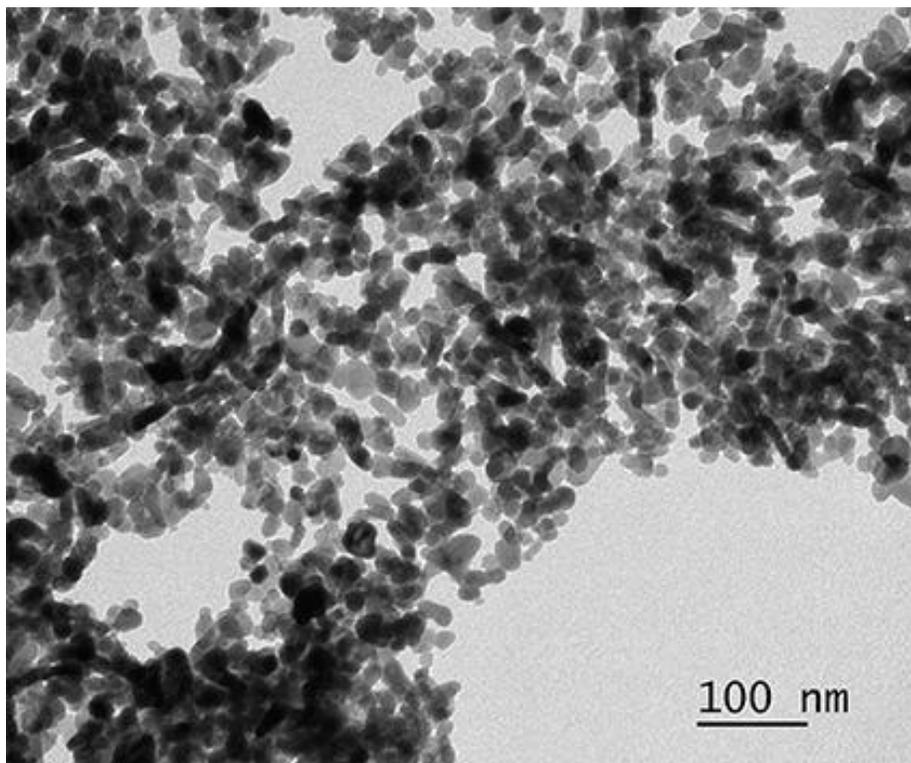


Рис.39. ПЭМ- изображение наночастиц оксида цинка

ИК-Фурье спектр образца наночастиц ZnO приведен на рисунке 39. Полоса поглощения (436 см^{-1}) соответствует связи Zn-O. Кроме того на спектре присутствует широкий пик валентных колебаний O-H (3434 см^{-1}), который объясняется присутствием адсорбированной на поверхности образца воды. Полное описание полос поглощения спектра наночастиц ZnO приведено в таблице 10.

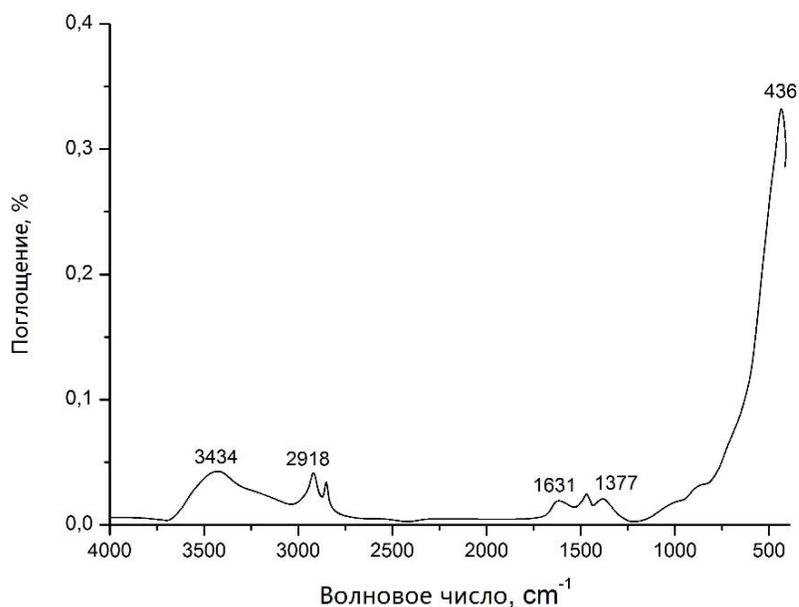


Рис. 40. ИК-спектр образца наночастиц оксида цинка.

Расшифровка ИК-Фурье спектра экспериментального образца наночастиц оксида цинка

Таблица 10

| № п/п | Волновое число, см ⁻¹ (пики) | Фрагмент молекулы |
|-------|--|----------------------------|
| 1 | 436 | Zn-O |
| 2 | 1377 | Симметричные колебания О-Н |
| 3 | 1631 | C=O |
| 4 | 2918 | Валентные колебания С-О |
| 5 | 3414 | Валентные колебания О-Н |

3.1.4. Исследование свойств обратной эмульсии на основе ненасыщенной бесстирольной полиэфирной смолы

В работе большое внимание уделяли получению устойчивых эмульсий полиэфирных смол, содержащих наночастицы оксидов металлов, поверхностно-активное вещество (ПАВ) и воду, т.к. это необходимое условие для создания огне- и

термостойких композиционных материалов. Для этого в работе исследовали влияние концентрации поверхностно-активного вещества, воды и наночастиц оксидов металлов на образование устойчивых эмульсий НПЭС/вода. На рисунке 41 схематически изображена структура устойчивой эмульсии НПЭС/вода, содержащая наночастицы.



Рис.41. Структура обратной эмульсии вода/НПЭС, содержащей наночастицы

В работе эмульсии вода/НПЭС получали диспергированием с помощью верхнеприводной мешалки. Для использования капсулированной воды в качестве антипирена размер капель эмульсии должен быть не менее 1 мкм, объем дисперсной фазы должен быть не менее 10%.

Влияние ПАВ на устойчивость эмульсии вода/НПЭС

Для получения устойчивых эмульсий вода/НПЭС в работе проводили подбор ПАВ и их влияния на агрегативную устойчивость. Для стабилизации эмульсии вода/НПЭС были выбраны неионогенное ПАВ (сорбитан моноолеат) и анионогенное ПАВ (олеат натрия). Агрегативную устойчивость эмульсий характеризовали скоростью расслаивания эмульсии (высота столба эмульсии, измеренного в цилиндрическом сосуде).

На рисунке 42 приведен график зависимости времени расслоения от высоты столба эмульсии, измеренного в цилиндрическом сосуде, для вода/НПЭС/олеат натрия.

Из полученных данных следует, что олеат натрия не влияет на устойчивость эмульсии вода/НПЭС. Расслоение наблюдается менее чем через час после получения эмульсии вода/НПЭС и ускоряется с увеличением концентрации ПАВ в системе.

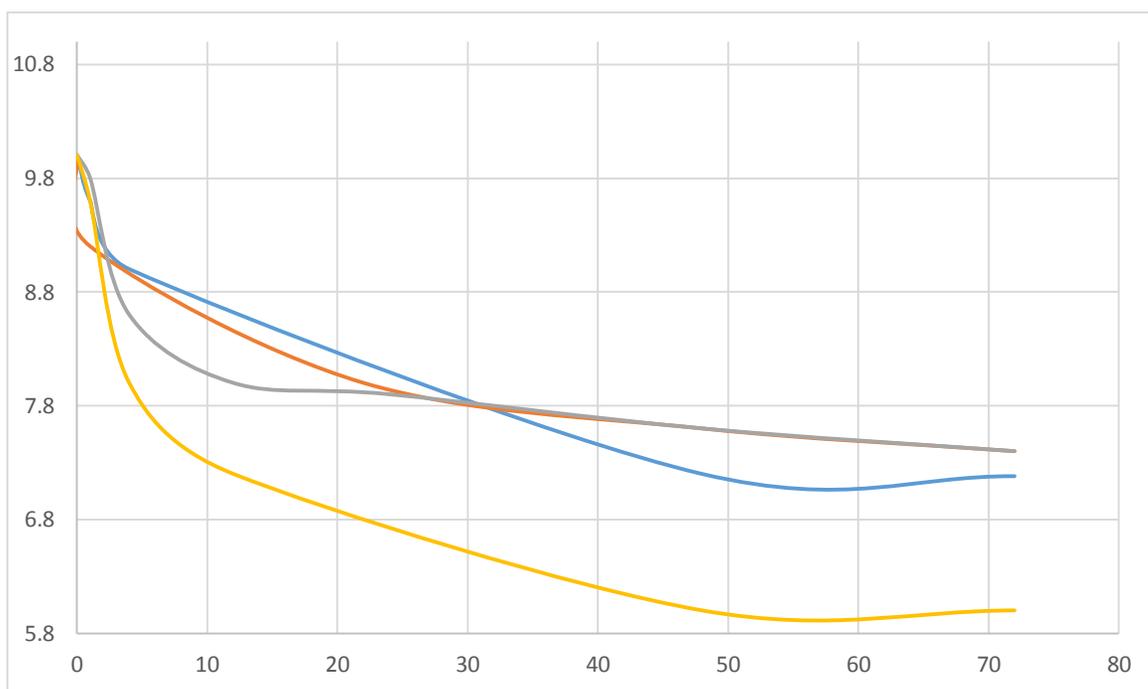


Рис. 42. Зависимость высоты столба эмульсии от времени для разных концентраций олеата натрия

На рисунке 43 приведены изображения, полученных с помощью оптического микроскопа в начальный момент времени и через 24 часа для различных концентраций олеата натрия. По полученным данным можно сделать вывод, что расслоение эмульсии наблюдается для всех образцов.

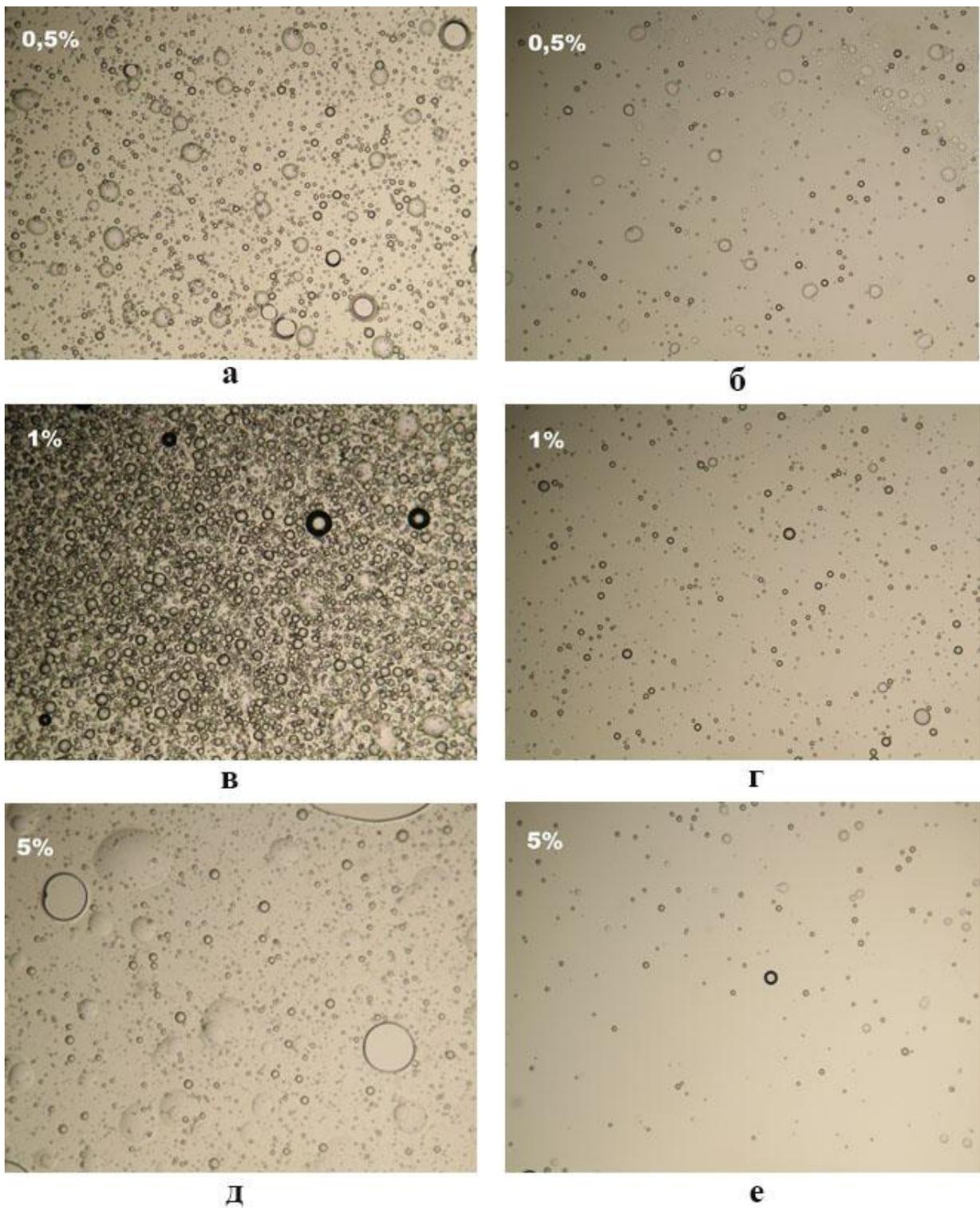


Рис.43. Изображения эмульсии НПЭС/вода/олеат натрия с различной концентрацией олеата натрия сразу после приготовления (а,в, д), через 24 часа (б,г,д).

Другим стабилизатором эмульсии НПЭС был сорбитан моноолеат. На рисунке приведен график зависимости времени расслоения от высоты столба эмульсии для эмульсии НПЭС/вода/сорбитан моноолеат. Установлено, что сорбитан моноолеат влияет на агрегативную устойчивость эмульсии НПЭС/вода. Расслоение наблюдается при концентрации ПАВ менее 0,5 %. На рисунке приведены изображения, полученных с оптического микроскопа в начальный момент времени и через 4 часа для различных концентраций моноолеата натрия.

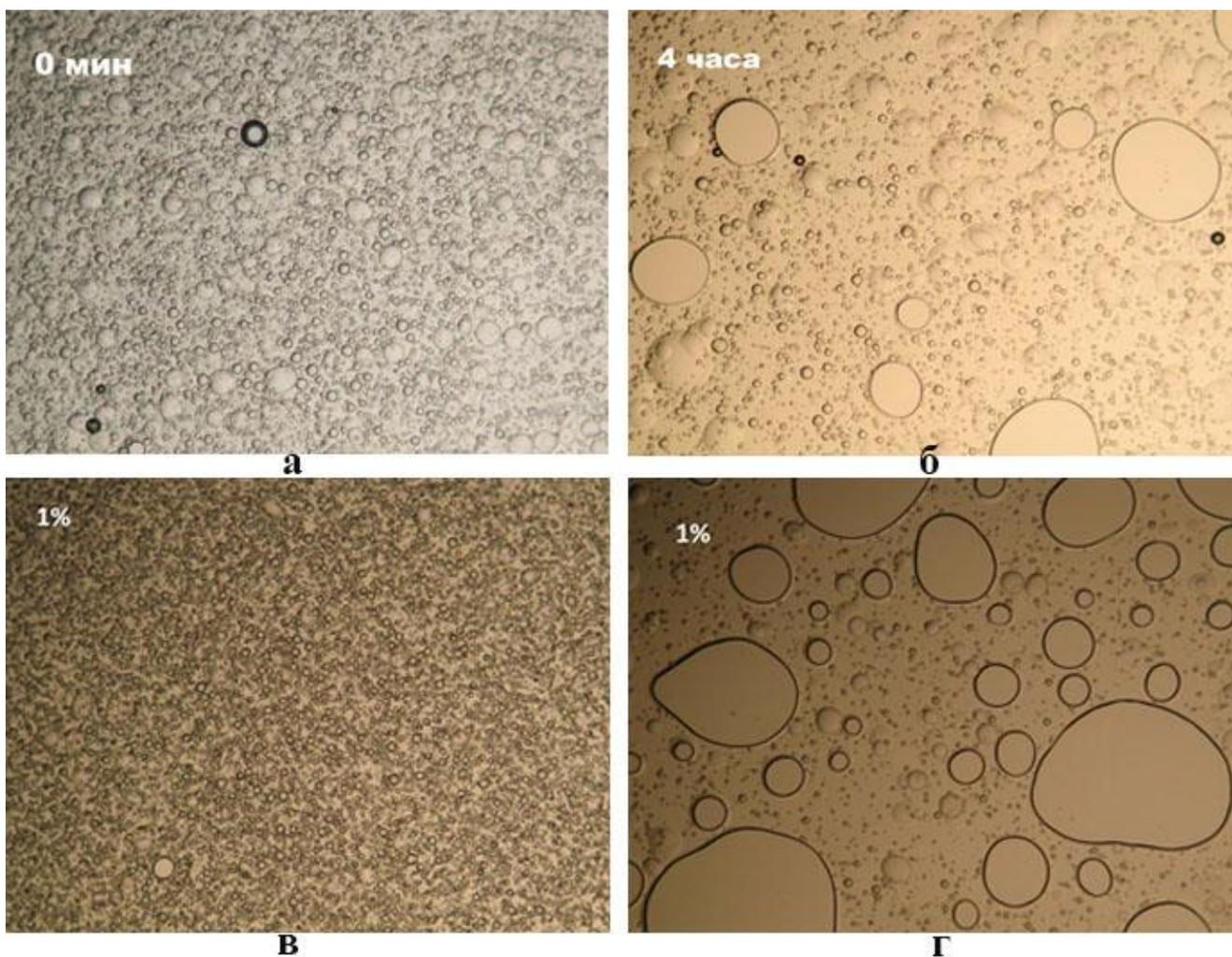


Рис. 44. Изображения эмульсии вода/НПЭС сорбитан моноолеат с концентрацией сорбитан моноолеата 0,5 % (а,б), 1% (в,г) через 1 и 4 часа.

В таблице 11 приведены данные по устойчивости эмульсии в зависимости от концентрации ПАВ. Было установлено, что при концентрации неионогенного Span-

80 равной 0,75% от массы воды в эмульсии вода/НПЭС с наночастицами устойчива более 120 часов. Данного времени достаточно для дальнейшего получения композиционных наноматериалов химическим отверждением эмульсий полиэфирных смол.

Таблица 11. Зависимость времени устойчивости эмульсии в зависимости от отношения концентрации Span- 80 на H₂O. $A = \frac{M_{\text{Span}}}{M_{\text{Вода}}} * 100\%$

| Характеристика эмульсии | № Образца | | | | |
|-------------------------|-----------|-----|-----------|----|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| A | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1 | 1,25 |
| Время устойчивости, ч | 6 | 15 | Более 120 | 48 | 30 |

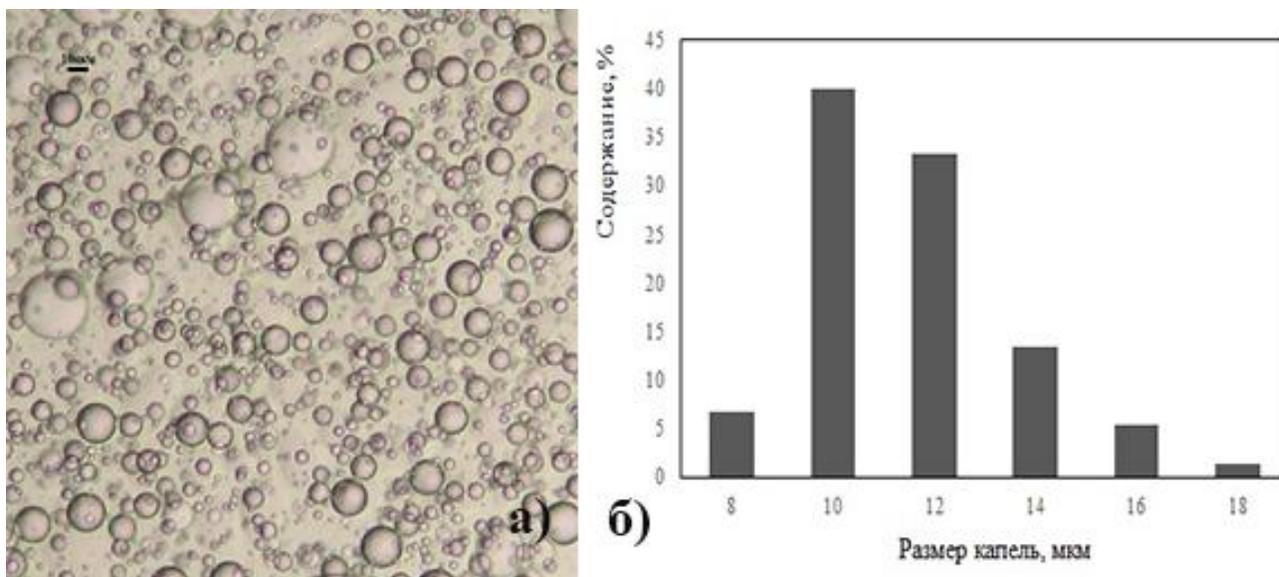


Рис. 45. а) изображение эмульсии под микроскопом; б) распределение по размерам капель эмульсии

С помощью оптического микроскопа было исследовано образование устойчивых эмульсий на основе НПЭС и проанализированы размеры капель воды. Установлено, при $A = 2\%$, средний размер капель в эмульсии составляет 12 ± 4 мкм (рисунок 45).

3.2. Исследование полученных нанокомпозитов

3.2.1. Исследование степени распределения наночастиц в матрице

Важным параметром создания огне- и термостойких полимерных композиционных материалов, содержащих антипирены, является равномерное распределение добавки в полимерной матрице.

Для исследования распределения частиц в матрице в работе были использованы методы сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

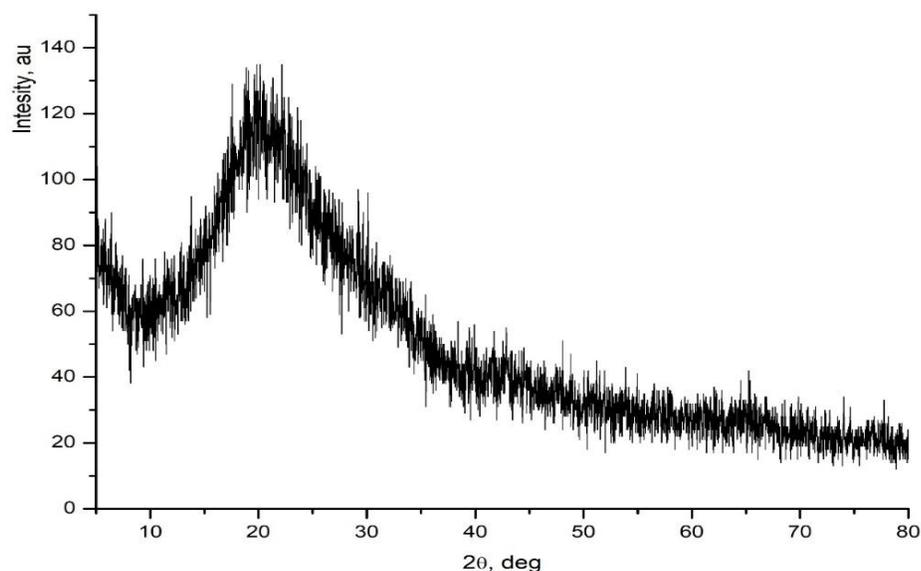


Рис. 46. Дифрактограмма чистой полиэфирной смолы

Результат рентгенофазового анализа для чистой смолы представлен на рисунке 46. Появился характерный пик $2\theta = 21^\circ$ соответствующий кристаллической фазе отвержденной чистой смолы.

Исследование нанокомпозита, содержащего ПФА и ZnO

На рисунке 47 представлена рентгенограмма оксида цинка, отвержденной полиэфирной смолы и нанокомпозита с полифосфатом аммония и оксидом цинка. Широкий пик при $2\theta = 21^\circ$ соответствует структуре полиэфирной матрицы. Рентгенограммы композитов показали, что у чистой отвержденной смолы и у

композита с добавками почти одинаковые, пики дифракции оксида цинка не появились в композитах. Отсутствие пика наполнителя в рентгеновских спектрах является подтверждением того, что наполнители были равномерно распределены в матрице.

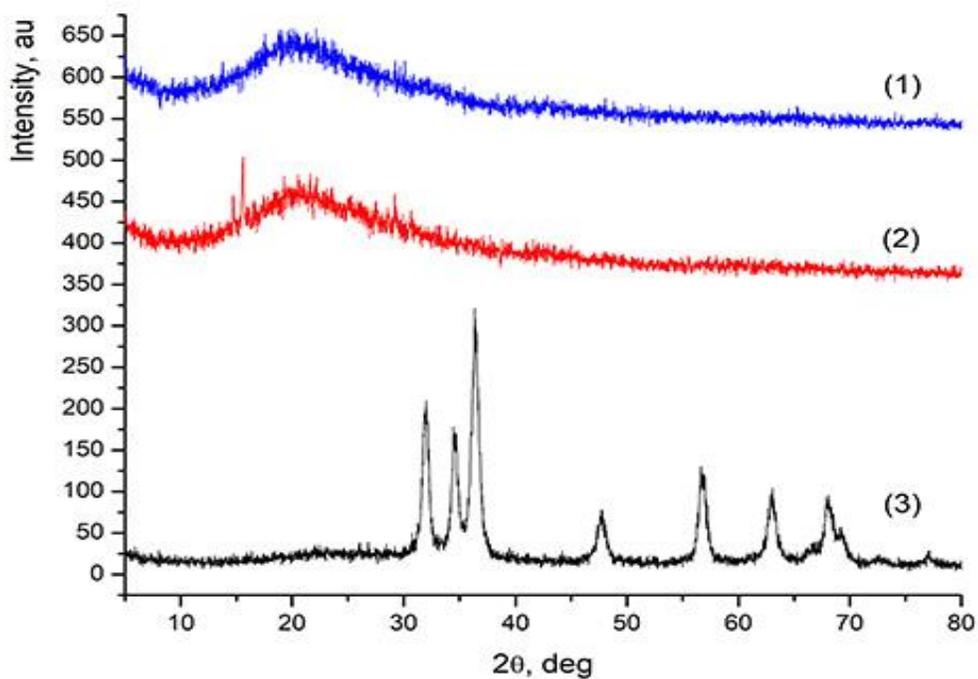


Рис. 47. Дифрактограмма 1) чистая отвержденная смола; 2) композит с ПФА и ZnO; 3) ZnO

Исследование нанокompозита, содержащего MgO с водой

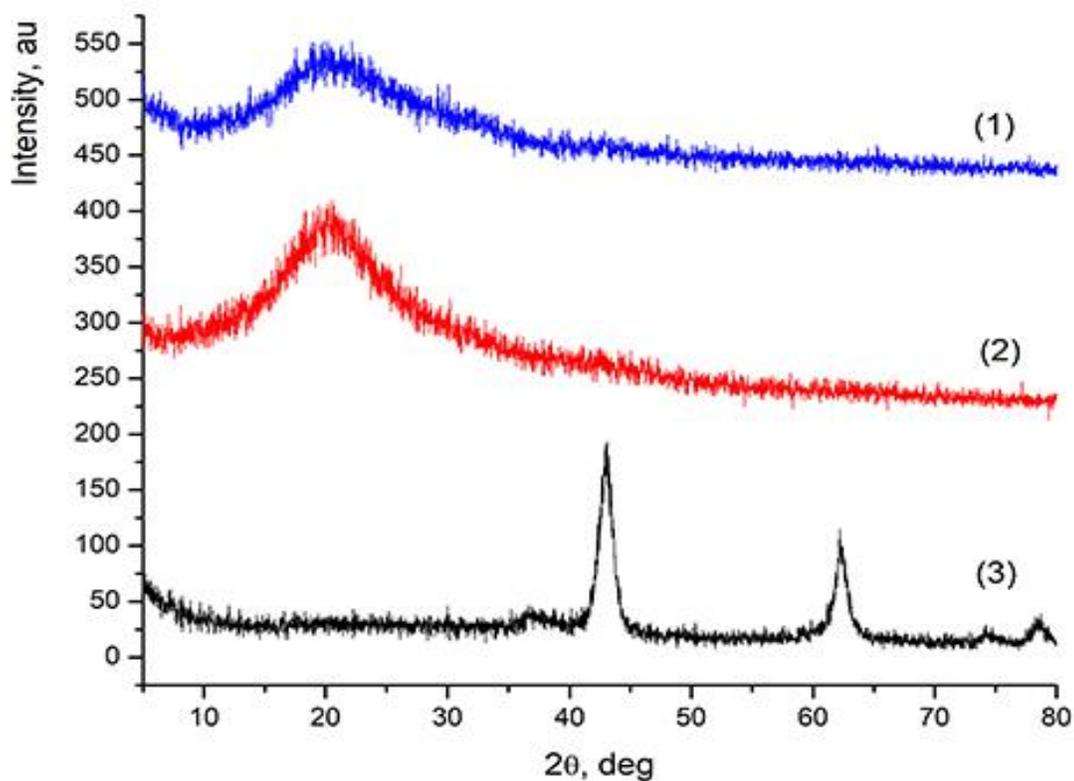


Рис. 48. Дифрактограмма 1) чистая отвержденная смола; 2) композит, содержащий MgO , H_2O ; 3) MgO

Из рисунка 48 видно, что отсутствие пика оксида магния на дифрактограмме (2) и схожесть (1) и (2) являются косвенным подтверждением отсутствия крупных агломератов оксида магния в матрице.

Исследование нанокompозита, содержащего $MgO@SiO_2$ и H_2O

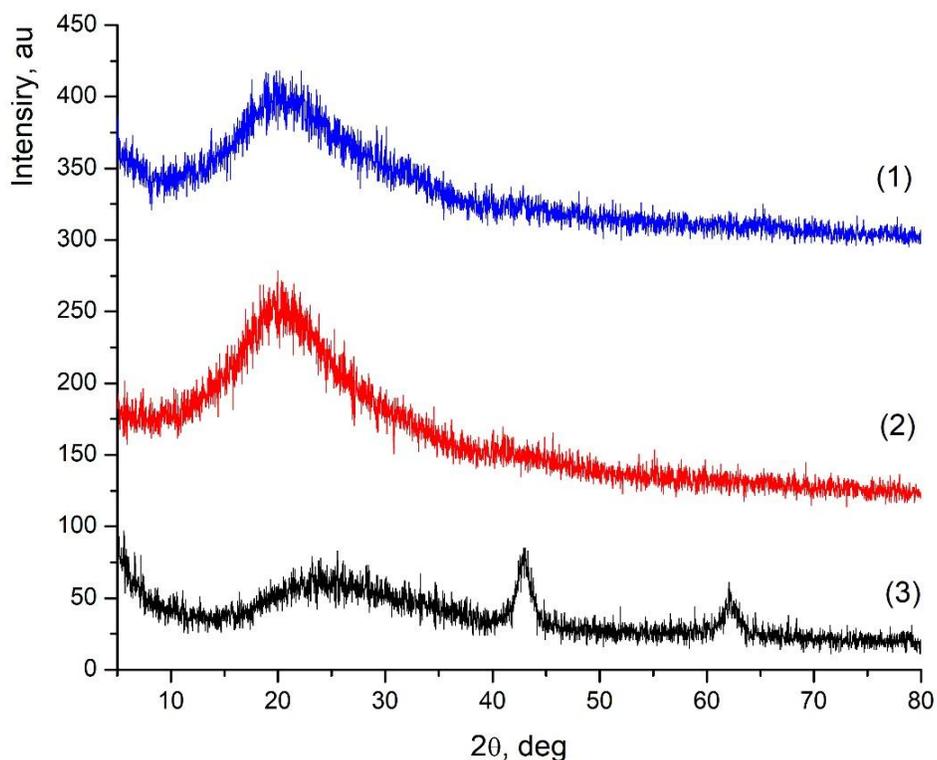


Рис. 49. Дифрактограмма 1) чистая отвержденная смола; 2) композит, содержащий MgO@SiO_2 , H_2O ; 3) MgO@SiO_2

Отсутствие пиков отражения оксида магния с оболочкой оксидом кремния являются косвенным подтверждением отсутствия крупных агломератов оксида магния с оболочкой оксида кремния в матрице.

Исследование нанокompозита, содержащего ZnO и H_2O

Отсутствие пиков в дифрактограммах оксида цинка может быть косвенным подтверждением отсутствия крупных агломератов оксида цинка в полимерной матрице.

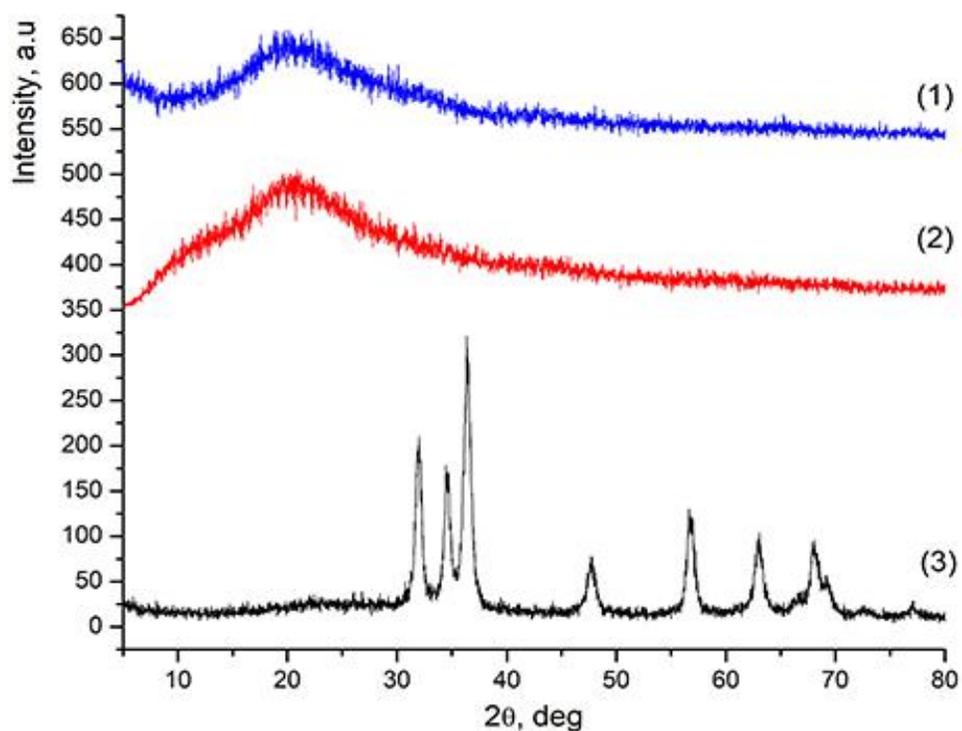


Рис. 50. Дифрактограмма 1) чистая отвержденная смола; 2) композит, содержащий ZnO, H₂O; 3) ZnO

3.2.2. Исследование полученных композитов методом СЭМ

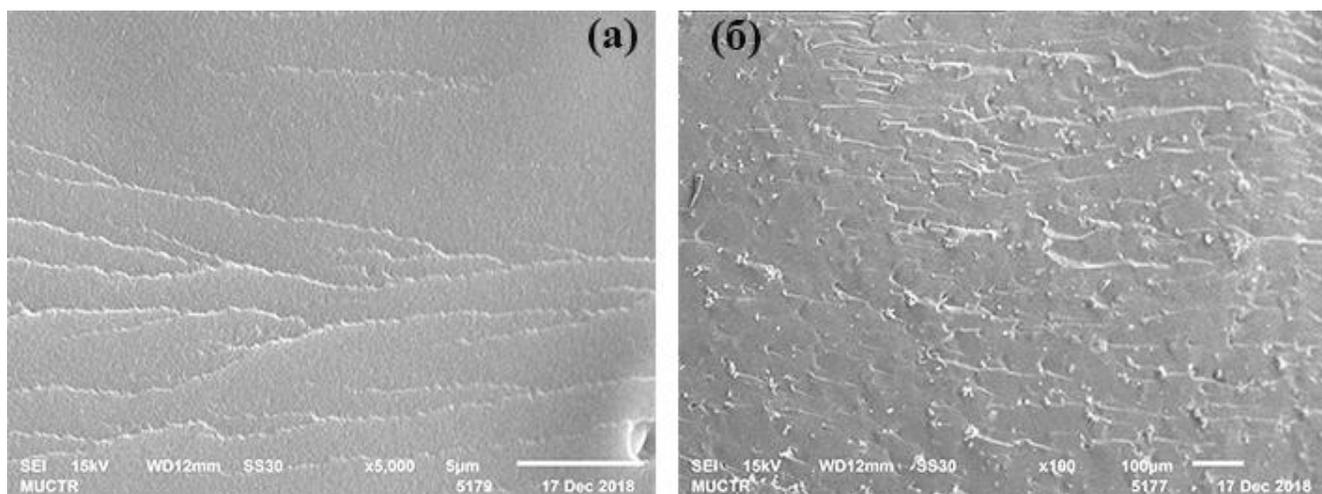


Рис. 51. СЭМ – изображение композита, содержащего 2% ZnO и (а) 8% ПФА, (б) 11% ПФА

На рисунке 51 представлены изображения поверхностей композитов методом сканирующей электронной микроскопией. Из рисунка (а) видно, что при

концентрации 8% ПФА поверхность композита достаточно гладкая, следовательно, можно предположить, что частицы были равномерно распределены в матрице. А при концентрации 11% наблюдались агломераты частиц.

Композит, содержащий ZnO и H₂O

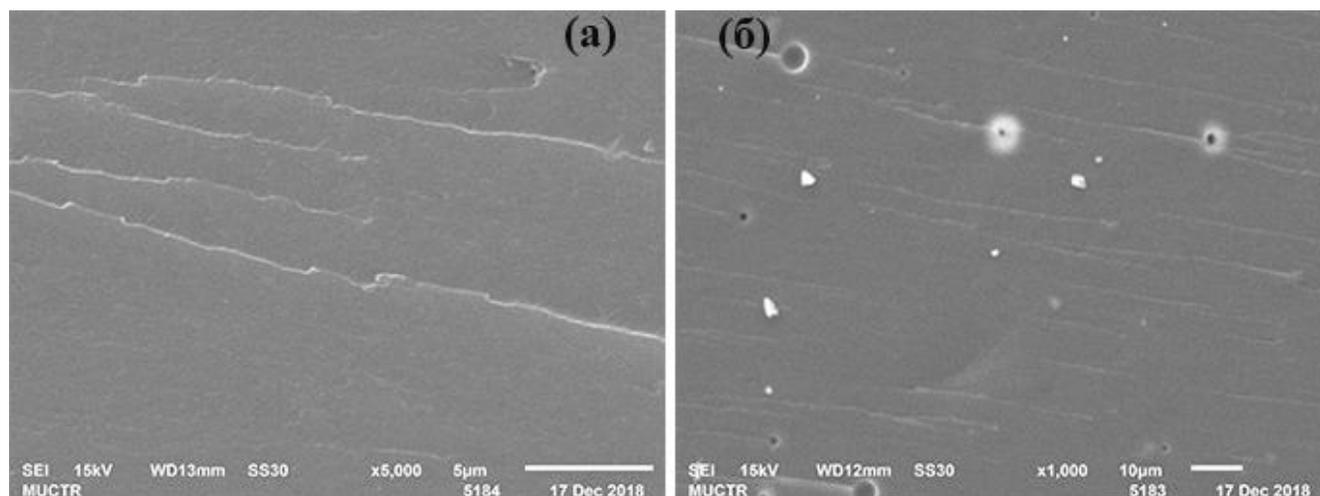


Рис. 52. СЭМ- изображение композита, содержащего 20%H₂O и (а) 2% ZnO, (б) 5% ZnO

На рисунке 52 показали изображения поверхностей композитов при концентрации воды 20% и разных концентрациях оксида цинка. Было установлено, что при концентрации оксида цинка 2% поверхность композита остается однородной, то есть частицы были равномерно распределены в матрице смолы. А при концентрации 5% были видны некоторые агломераты.

Композиты, содержащие MgO, MgO@SiO₂ и H₂O

СЭМ- изображения поверхностей композитов, содержащих оксиды магния и модифицированный оксид магния приведены на рисунке 53. Из рисунка видно, что в обоих случаях поверхности образцов не содержали агломератов и имели однородную структуру. Это указывает о высокой степени дисперсности частиц в

матрице. Было установлено, что при повышении концентрации частиц более 5% образовались агломераты.

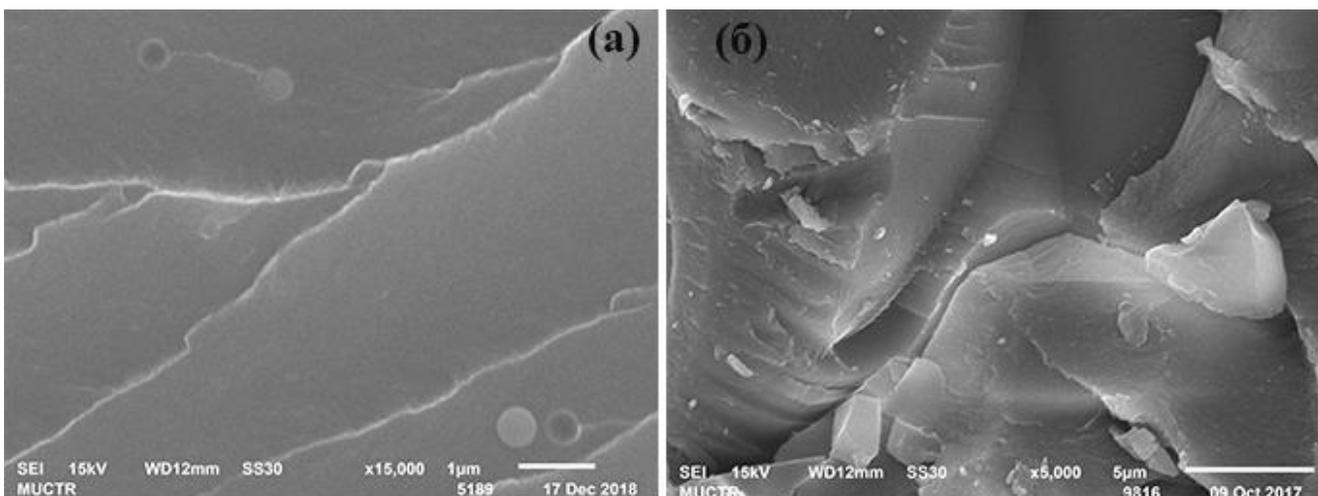


Рис. 53. СЭМ- изображение поверхностей композитов, содержащих 2% наночастиц и 20% воды: (а)MgO, (б) MgO@SiO₂

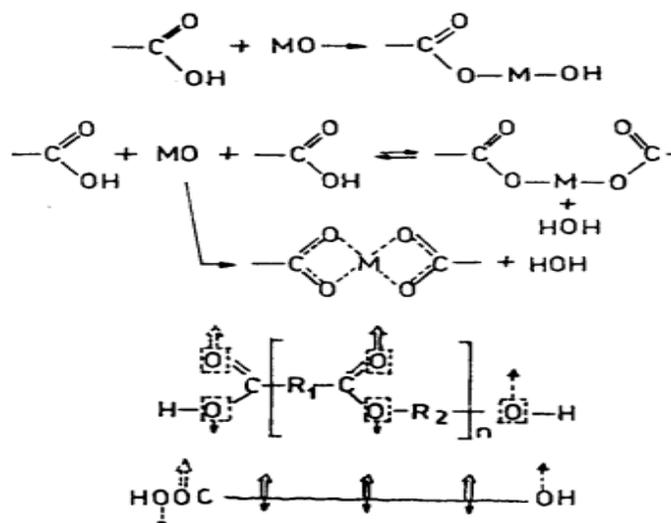


Рис. 54. Взаимодействие между матрицей полиэфирной смолы и наночастицами оксидов металлов

3.3. Исследование огне-и термостойких свойствполученных наноматериалов на основе полиэфирной смолы

Поведение чистой НПЭС при горении и термическом разложении было описано в литературном обзоре данной работы. Особенности строения НПЭС не

позволяют ее сделать полностью негорючей, но использованные в данной работе антипирены позволяют повысить ее огне- и термостойкие характеристики.

3.3.1. Влияние наночастиц оксидов металлов и воды на огне- и термостойкие свойства композиционных материалов на основе НПЭС

Влияние концентрации наночастиц оксидов металлов и воды на скорость горения композиционных материалов на основе НПЭС

Влияние наночастиц оксидов металлов и воды на огне- и термостойкие свойства композиционных материалов на основе НПЭС в работе оценивали на основании их скорости горения. Анализ скорости горения является важным фактором при оценке огне- и термостойкости полученных материалов.

В работе оценивали влияние концентрации наночастиц оксидов металлов в количестве от 1 до 5 масс.%, и воды от 10 до 30 масс.% на скорость горения композитов на основе НПЭС.

На рисунке 55 приведены результаты исследования скорости горения композиционных наноматериалов на основе НПЭС, содержащих различное количество наночастиц ZnO и воды. Из полученных данных можно сделать вывод, что введение воды в состав композиционного материала снижает скорость горения. Наибольшую эффективность показывает образец, содержащий 20 масс. % воды. В этом случае скорость горения снизилась до 0,16 мм/с против 0,52 мм/с у чистой НПЭС. При большей концентрации воды у композиционного материала значительно снижаются физико-механические характеристики, что влечет за собой повышение горючести материала. Установлено, что наибольшее влияние на скорость горения оказывают наночастицы ZnO в концентрации 2 масс%. Скорость горения такого образца равна 0,12 мм/с.

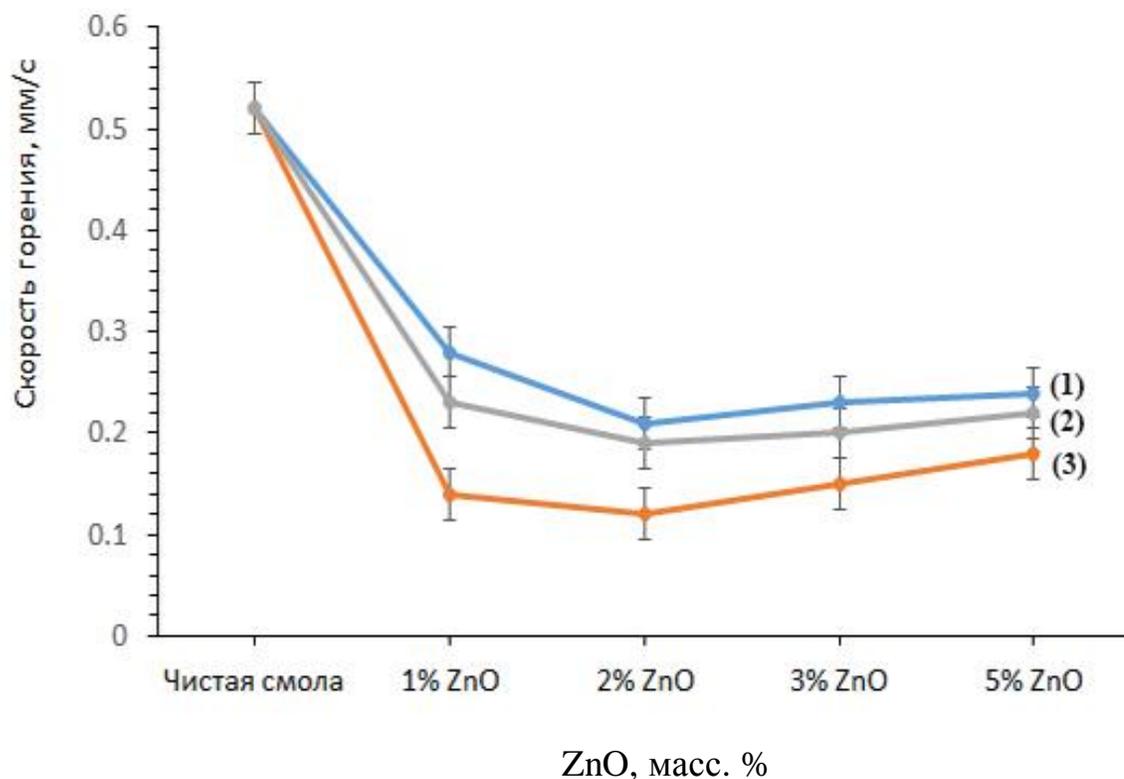


Рис. 55. Зависимости скорости горения композитов, содержащих масс.% ZnO и (1) с 10 масс.% воды, (2) с 30 масс.% воды, (3) с 20 масс.% воды

Аналогичные результаты были получены для композиционных наноматериалов на основе НПЭС с различным количеством наночастиц MgO и воды. На рисунке 56 приведены соответствующие результаты исследования скорости горения. Из полученных данных можно сделать вывод, об эффективности использования воды в качестве антипирена для НПЭС. Наибольшую эффективность показывает образец, содержащий 20 масс. % воды. В этом случае скорость горения снизилась до 0,19 мм/с против 0,52 мм/с у чистой НПЭС. При большей концентрации воды у композиционного материала значительно снижаются физико-механические характеристики, что влечет за собой повышение горючести материала. Установлено, что наибольшее влияние на скорость горения оказывают наночастицы MgO в концентрации 2 масс.%. Скорость горения такого образца равна 0,13 мм/с.

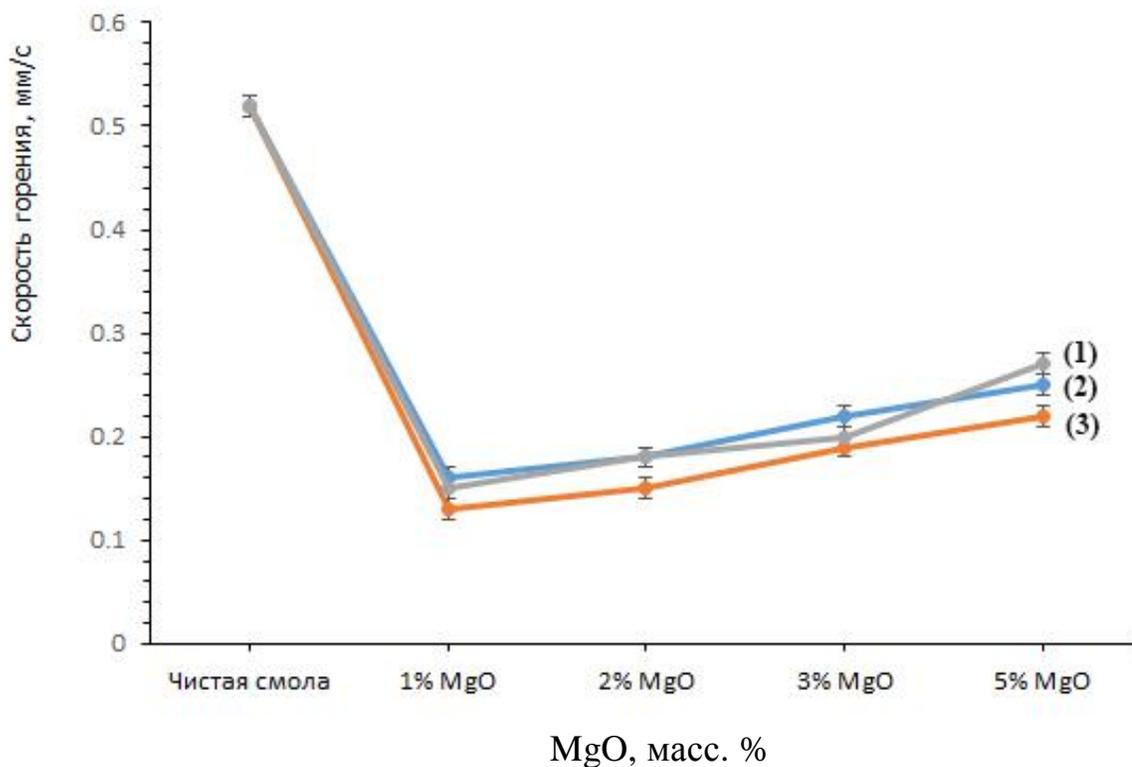


Рис. 56. Зависимость скорости горения композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации MgO и воды. (1) с 10 масс. % воды, (2) с 30 масс. % воды, (3) с 20 масс.% воды

На рисунке 57 приведены результаты исследования скорости горения композиционных наноматериалов на основе НПЭС, содержащие различное количество наночастиц MgO@SiO₂ и воды. Из полученных данных можно сделать вывод, что введение воды в состав композиционного материала снижает скорость горения. Наибольшую эффективность показывает образец, содержащий 20 масс. % воды. В этом случае скорость горения снизилась до 0,14 мм/с по сравнению с чистой НПЭС. При большей концентрации воды у композиционного материала значительно снижаются физико-механические характеристики, что влечет за собой повышение горючести материала. Установлено, что наибольшее влияние на скорость горения оказывают наночастицы MgO@SiO₂ в концентрации 1 масс.%. Скорость горения такого образца равна 0,12 мм/с.

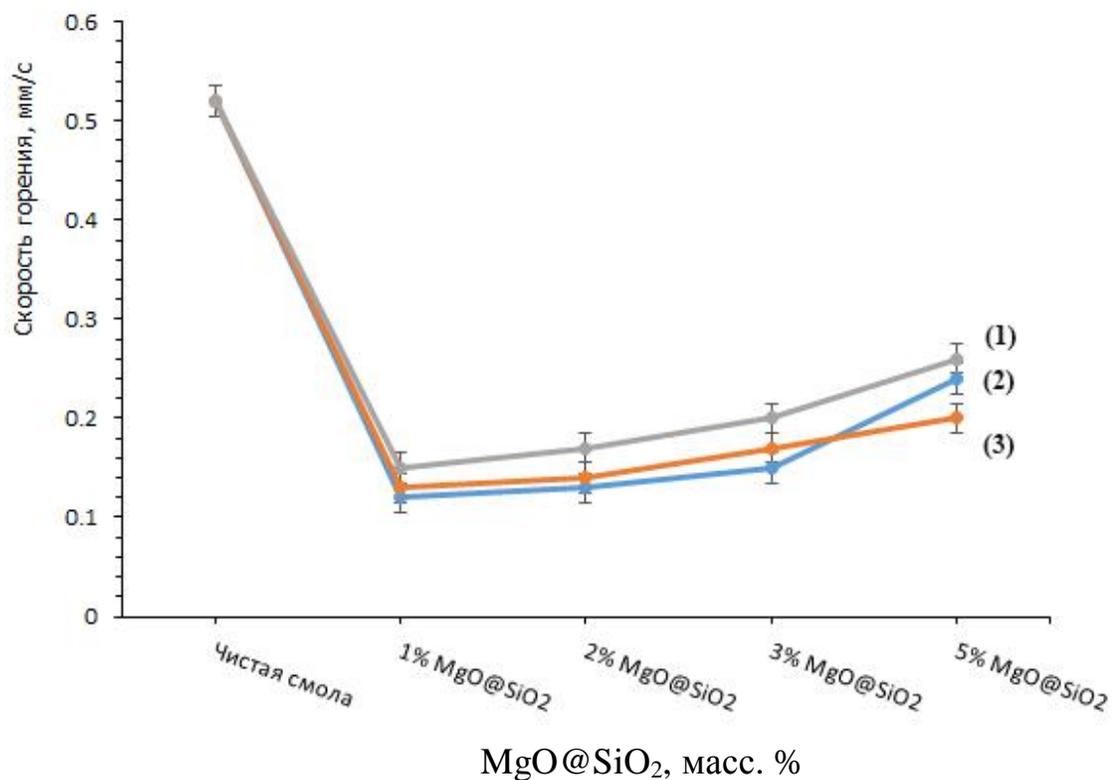


Рис. 57. Зависимость скорости горения композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации MgO@SiO₂ и воды. (1) с 10 масс. % воды, (2) с 20 масс. % воды, (3) с 30 масс.% воды

Влияние концентрации наночастиц оксидов металлов и воды на образование коксового остатка композиционных материалов на основе НПЭС

Образование коксового остатка является важным процессом при горении и термодеструкции материалов. Образование коксового остатка характеризуется величиной коксового числа. В работе оценивали влияние концентрации наночастиц оксидов металлов в количестве от 1 до 5 масс.%, и воды от 10 до 30 масс.% на величину коксового числа композиционных материалов на основе НПЭС. Соответствующая методика проведения экспериментов описана в разделе 2.2.6 настоящей работы.

На рисунках 58 и 59 приведены результаты исследования коксового числа (КЧ) композиционных наноматериалов на основе НПЭС, с различным содержанием ZnO или MgO и капсулированной воды.

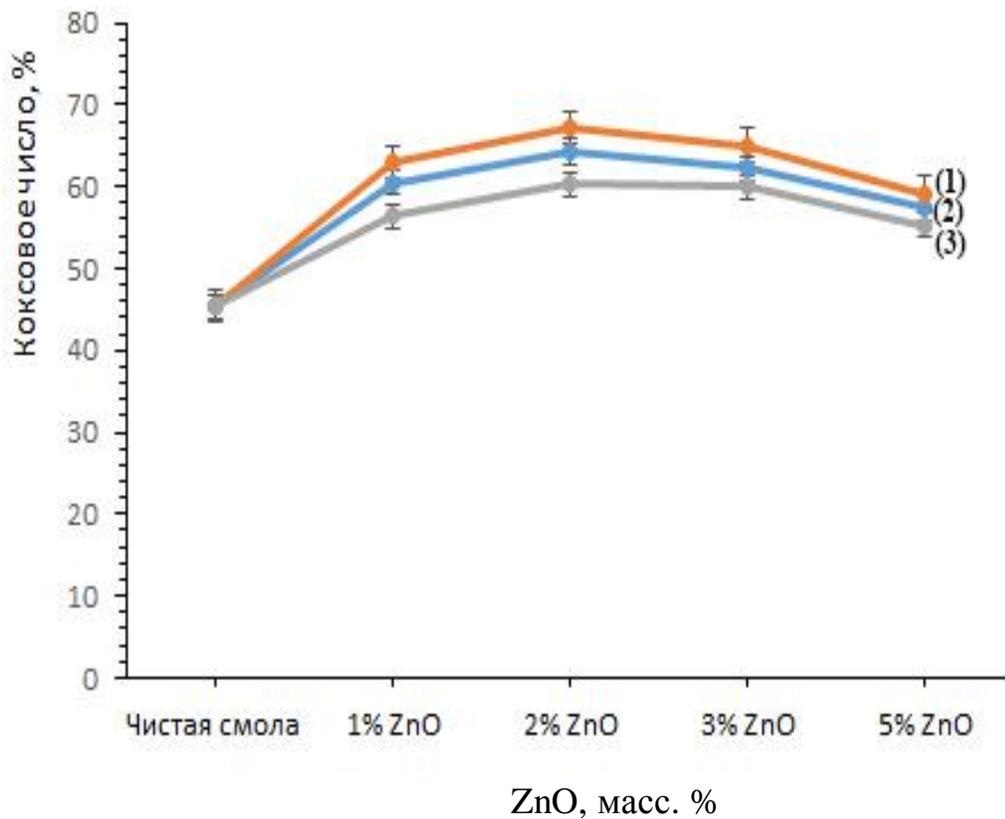


Рис. 58. Зависимость величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации ZnO и воды. 1) с 20 масс. % воды, (2) с 10 масс. % воды, (3) с 30 масс.% воды

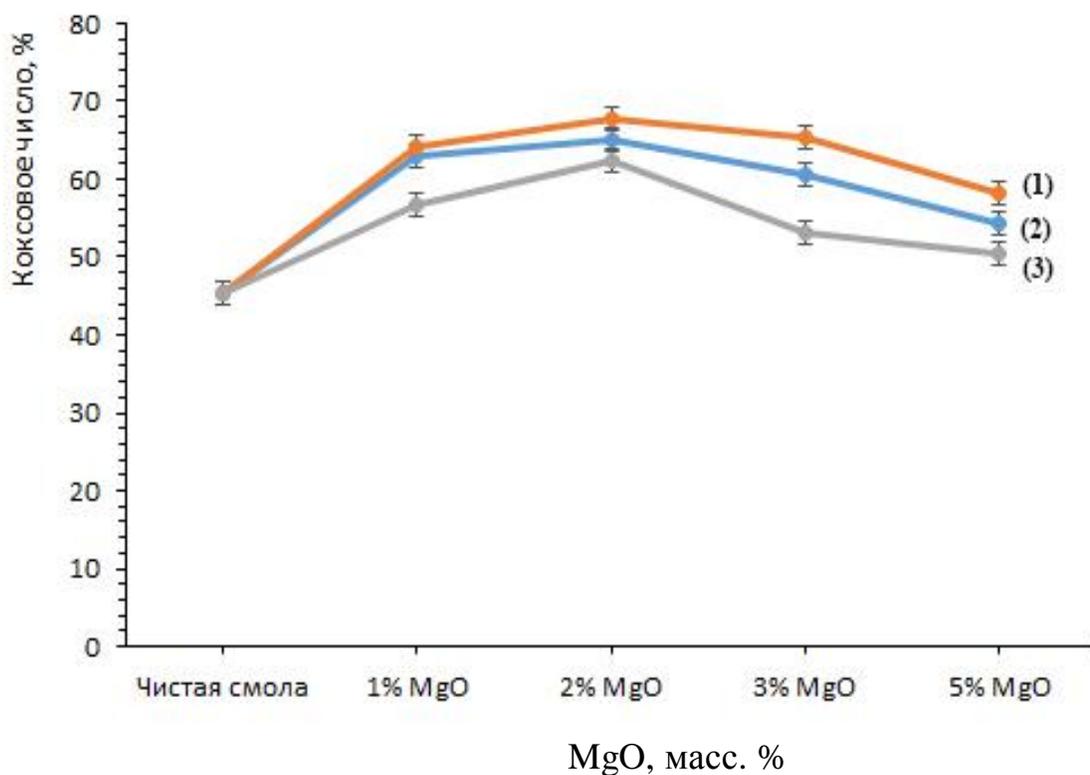


Рис. 59. Зависимость величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации MgO и воды. 1) с 20 масс. % воды, (2) с 10 масс. % воды, (3) с 30 масс.% воды

Из полученных данных следует, что использование воды и наночастиц оксидов магния или цинка неаддитивно увеличивает величину КЧ, а следовательно, эффективно влияет на огне- и термостойкость материала. Кроме того, использование воды без наночастиц ZnO снижает величину КЧ до 43% по сравнению с чистой НПЭС КЧ 45%. Это связано с быстрым испарением воды во время термообработки. При этом использование 20 масс.% воды и 2 масс.% ZnO или 2 масс.% MgO увеличивает КЧ до 67,23% для оксида цинка или 67,75 для оксида магния. Увеличение величины КЧ и повышение термостойкости материала, наблюдались для всех композиционных материалов, содержащих воду и наночастицы ZnO, MgO в качестве антипиренов. Можно сделать вывод об эффективности совместного использования указанной добавки для композиций на основе НПЭС.

На рисунке 60 представлены результаты анализа величины КЧ образцов, содержащих воду и наночастицы $MgO@SiO_2$. Было установлено, что использование данных веществ в качестве антипирена увеличивает выход коксового остатка. Наилучший результат показал образец, содержащий 20% воды и 1% наночастиц $MgO@SiO_2$ с величиной КЧ 72,56% против 45,35 у чистой смолы. Такое увеличение КЧ при использовании всего 1 масс.% наночастиц $MgO@SiO_2$ указывает на эффективность использования MgO покрытого оболочкой SiO_2 для разработки огне-термостойких нанокompозитов.

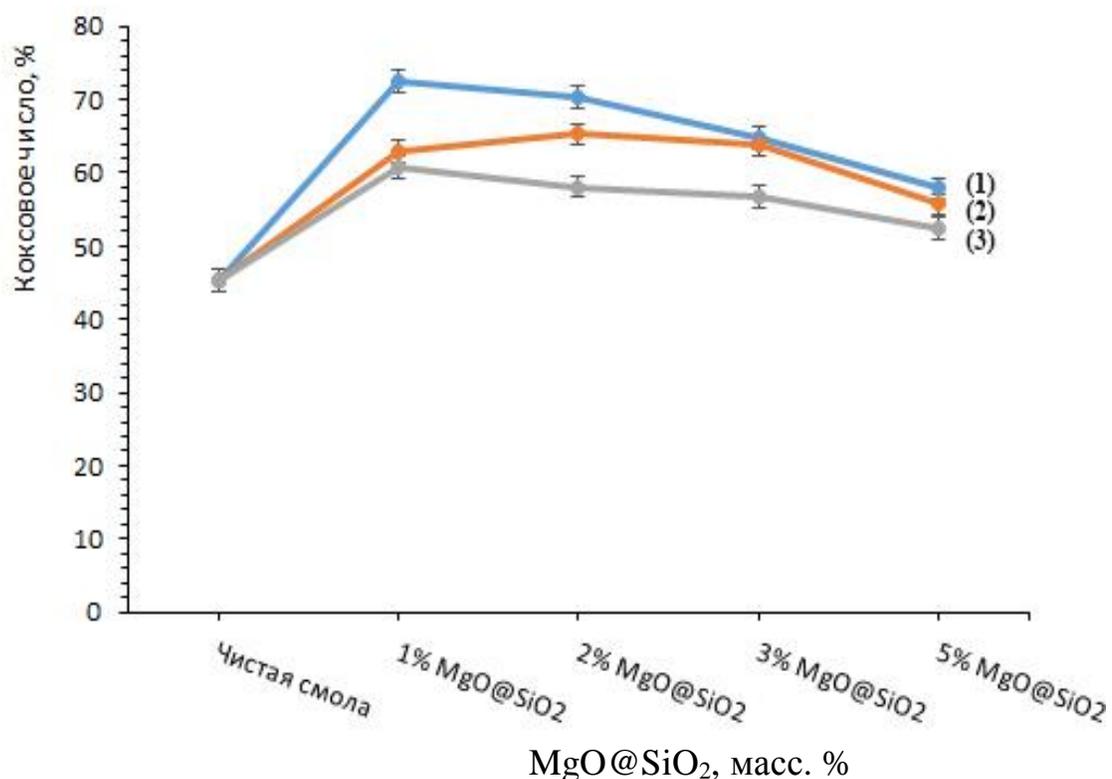


Рис. 60. Зависимость величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации $MgO@SiO_2$ и воды. 1) с 20 масс. % воды, (2) с 10 масс. % воды, (3) с 30 масс.% воды

3.3.2. Влияние наночастиц оксидов металлов и ПФА на огне- и термостойкость композиционных материалов на основе НПЭС

Влияние наночастиц оксидов металлов и ПФА на огне- и термостойкие свойства композиционных материалов на основе НПЭС в работе оценивали на основании их скорости горения. Результаты эксперимента приведены в таблице 12

Таблица 12

Исследование скорости горения полученных композиционных материалов.

| № | Образец | Скорость распространения пламени |
|---|-------------------------|----------------------------------|
| 1 | Чистая ПЭС | 0,52 мм/мин |
| 2 | ПНЭС + ZnO 2% | 0,36 мм/мин |
| 3 | ПНЭС + ZnO 2% + ПФА 5% | НЕ ГОРИТ |
| 4 | ПНЭС + ZnO 2% + ПФА 6% | НЕ ГОРИТ |
| 5 | ПНЭС + ZnO 2% + ПФА 7% | НЕ ГОРИТ |
| 6 | ПНЭС + ZnO 2% + ПФА 8% | НЕ ГОРИТ |
| 7 | ПНЭС + ZnO 2% + ПФА 9% | НЕ ГОРИТ |
| 8 | ПНЭС + ZnO 2% + ПФА 10% | НЕ ГОРИТ |

Установлено, что образцы композиционных материалов на основе НПЭС, содержащие 2 масс.% ZnO и не менее 5масс.% ПФА не поддерживали горение. Образцы с содержанием 2 масс.% ZnO и более 8 масс.% ПФА не воспламенялись.

На рисунке 61 приведены результаты исследования величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС, содержащие ZnO и ПФА. Показана эффективность использования ПФА и ZnO для повышения КЧ и соответственно повышению огне- и термостойкости композитов. Установлено, что наилучший результат показала композиция НПЭС, содержащая 8 масс.% ПФА и 2 масс.% ZnO с КЧ равным 66,3 %. Совместное использование ПФА и ZnO (50,77%) проявляет

синергетный эффект, т.е. способствует образованию большего количества кокса при термодеструкции, по сравнению с использованием только ПФА или ZnO. При этом может возникать взаимодействие ПФА и ZnO, как показано на рисунке 62.

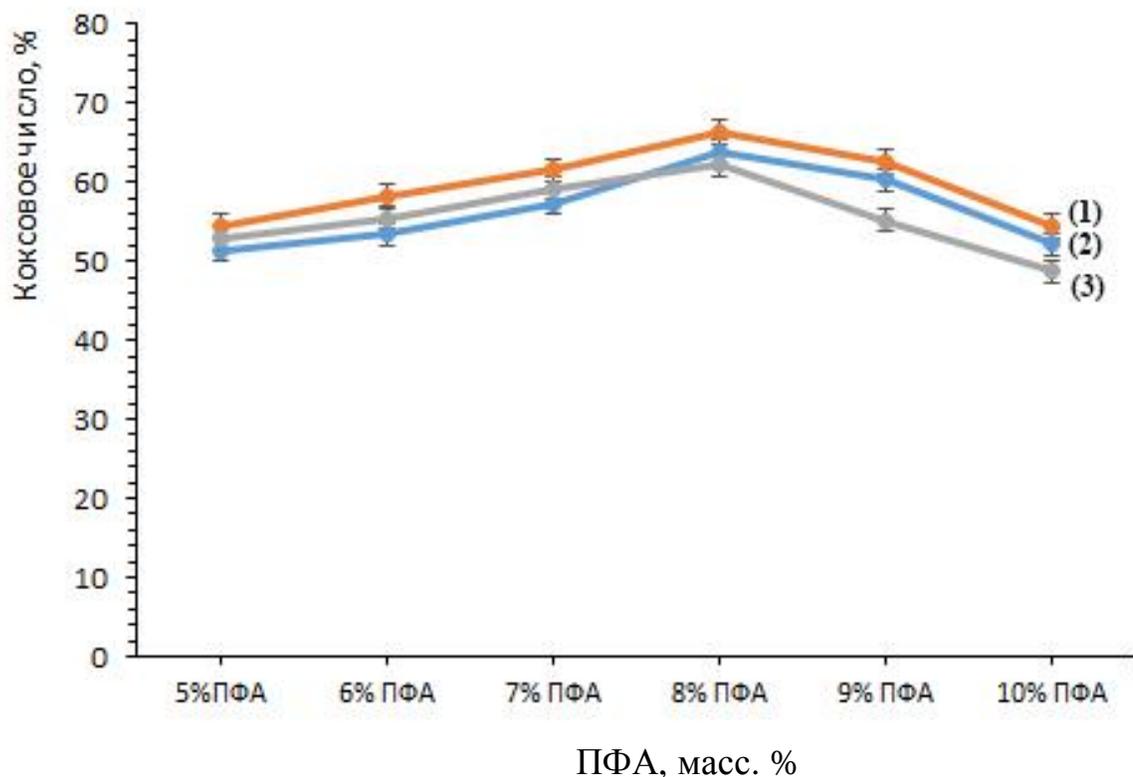


Рис. 61. Зависимость величины КЧ композиционных материалов на основе НПЭС от концентрации ПФА. (1) 2 масс. % ZnO, (2) 1 масс. % ZnO, (3) 3 масс. % ZnO

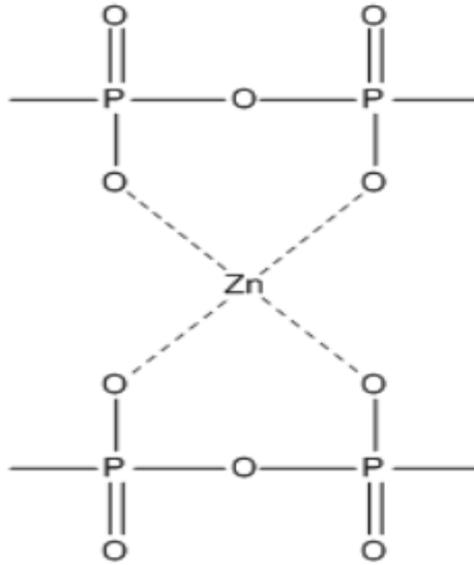


Рис. 62. Синергетический эффект при совместном использовании ПФА и ZnO

3.3.3. Исследование огнестойкости полученных образцов методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии

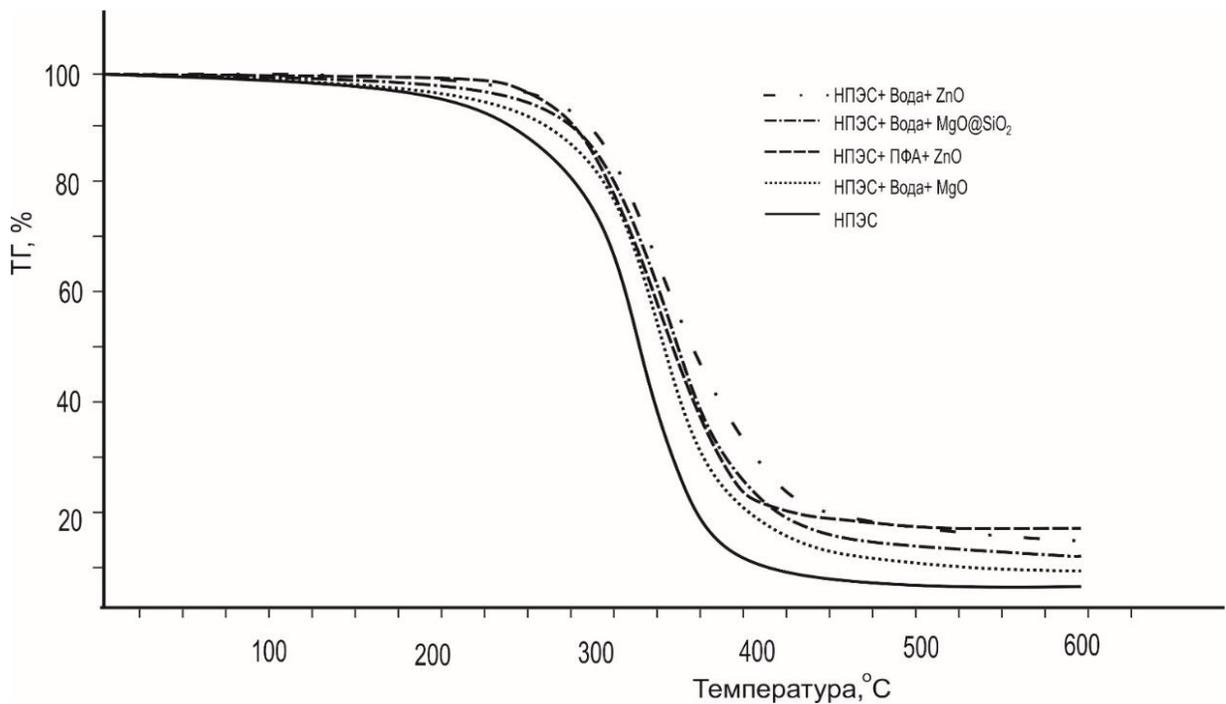


Рис. 63. Термогравиметрия анализа композиционных материалов на основе НПЭС

Синхронный термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) анализ образцов композиционных наноматериалов на основе НПЭС проводили в динамических условиях при скорости нагрева от 10°C/мин от комнатной температуры до 600°C.

Из графиков ТГА, ДСК на рисунках 63, 64 показано, что интенсивная термическая деструкция полиэфирных смол и композиционных материалов на их основе протекает в интервале температур 280 – 370°C. В этом интервале температур полимерный материал теряет примерно 80% своей массы. Как видно из таблицы 13 температура начала деструкции НПЭС и температура потери 50% массы равна 270,1 °C и 315,3 °C, соответственно. Это самые низкие значения по сравнению с композитами, в состав которых входят антипирены на основе воды, наночастиц и ПФА. Добавление воды и ZnO сдвигает начало деструкции до 290°C, что выше на 20°C по сравнению с чистой НПЭС. Это можно объяснить тем, что начиная с 300°C наночастицы ZnO активно препятствуют потере массы образца, но как видно из графиков ТГА наночастицы ZnO и вода не изменяют характер термоокислительной деструкции.

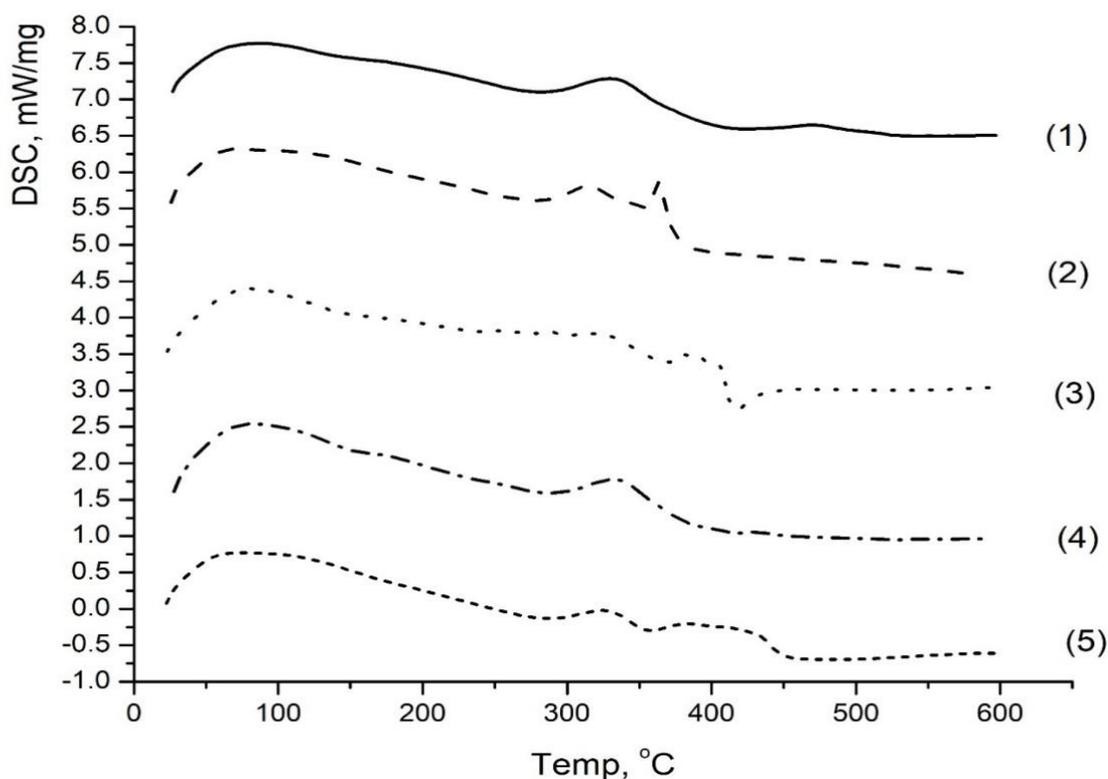


Рис. 64. Дифференциальная сканирующая калориметрия композиционных материалов: (1) НПЭС +Вода + ZnO, (2) НПЭС +ПФА+ ZnO, (3) НПЭС +Вода + MgO, (4) НПЭС +Вода + MgO@SiO₂, (5) Чистая НПЭС

Такое же явление наблюдали для образцов, содержащих MgO, MgO@SiO₂ и ПФА. Все эти результаты показывают, что полученные композиты обладают повышенной огне- и термостойкостью. Подробные результаты приведены в таблице 13.

Таблица 13. Характерные температуры деструкции композиционных наноматериалов на основе НПЭС

| № | 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 |
| 5 | НПЭС +ПФА+ ZnO | 288,2 | 352,2 | 13,71 |

3.3.4. Исследование свойств карбонизированного остатка

Исследование методом ИК- Фурье

Коксовые остатки композиционных материалов на основе НПЭС, содержащие наночастицы ZnO, MgO, MgO@SiO₂ и воду исследовали с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Соответствующие спектры приведены в на рисунке 65 и в таблице 14. Полосы поглощения в диапазоне 2800-3100 и 3300–3800 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям групп О–Н и Н-О-Н и полосы. Эти полосы присутствуют на всех графиках образцов, содержащих ZnO, MgO, MgO@SiO₂ (Рис. 66 (2), (3), (4)).

Наличие полосы поглощения связи Zn-О для образца композиционного материала на основе НПЭС, содержащего наночастицы ZnO, связи Mg-О для образца содержащего наночастицы MgO, связи Si-О-Si, Si-ОН, Mg-О для образца содержащего наночастицы MgO@SiO₂ показывает, что данные антипирены присутствуют в составе коксового остатка и непосредственно влияют на его выход.

Отсутствие посторонних пиков на спектрах и сохранение общей линии спектра чистой НПЭС подтверждает отсутствие влияние добавок антипиренов на химический состав смолы.

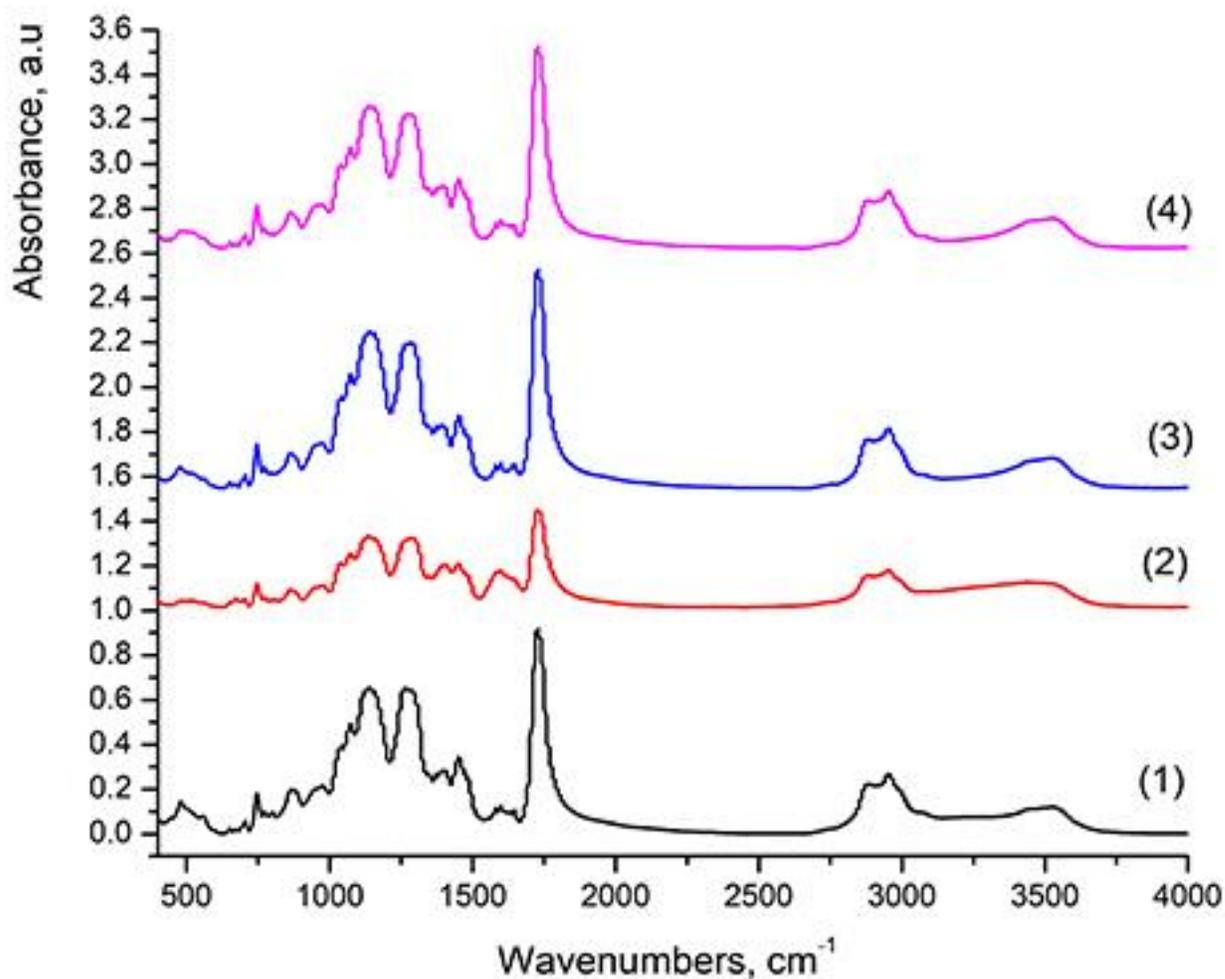


Рис. 65. ИК- Фурье спектры коксовых остатков образцов композиционных материалов на основе НПЭС, содержащие ZnO и ПФА(1), MgO и H₂O (2), MgO@SiO₂ и H₂O (3), ZnO и H₂O (4).

Таблица 14

Пики полос поглощения ИК- спектров образцов

| Связи | Полосы поглощения, см ⁻¹ |
|-----------|-------------------------------------|
| Si- O- Si | 1055 |
| Mg- O | 500- 530 |
| Zn- O | 427- 438 |
| Si- OH | 780- 110 |
| O- H | 3200- 3500 |

| | |
|------|------------|
| C=C | 1550- 1650 |
| N- H | 2600- 3300 |

Исследование морфологии и состава карбонизированного остатка

Морфология карбонизированного остатка является важным фактором при оценке огне- и термостойкости материалов. Она влияет на эффективность препятствия передачи тепла, что влияет на термостабильность материалов.

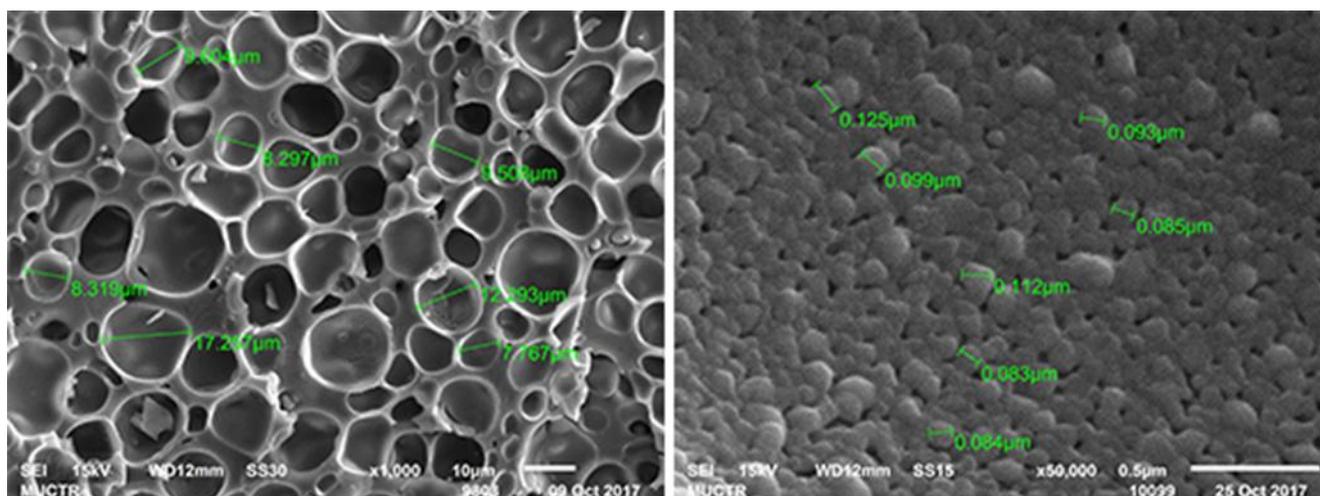


Рис. 66. СЭМ-изображение прокаленного композита при 500 °С, содержащего 20 масс% вода и 2% оксида цинка

На рисунке 67 приведены СЭМ изображения карбонизированного остатка композиционных наноматериалов на основе НПЭС. Из полученных данных видно, что структура карбонизированного остатка чистой НПЭС отличается от структуры композиционных материалов, содержащих антипирены. Образованный коксовый слой на поверхностях нанокompозита с включениями антипирена препятствует теплопередаче и распространению температуры и пламени в процессе горения. Поверхности образцов при прокаливании при высокой температуре (500°С) представлены на рисунке 66.

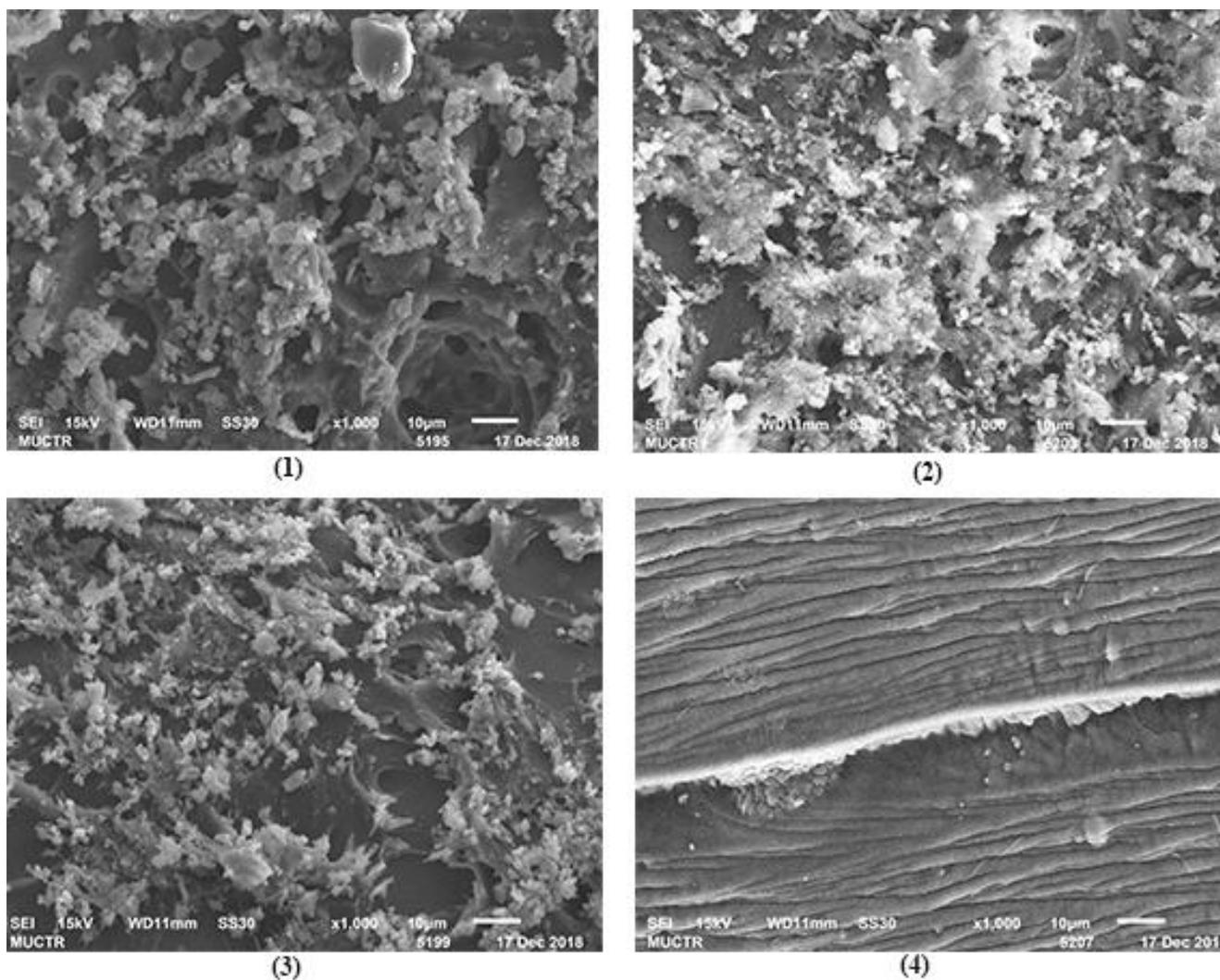
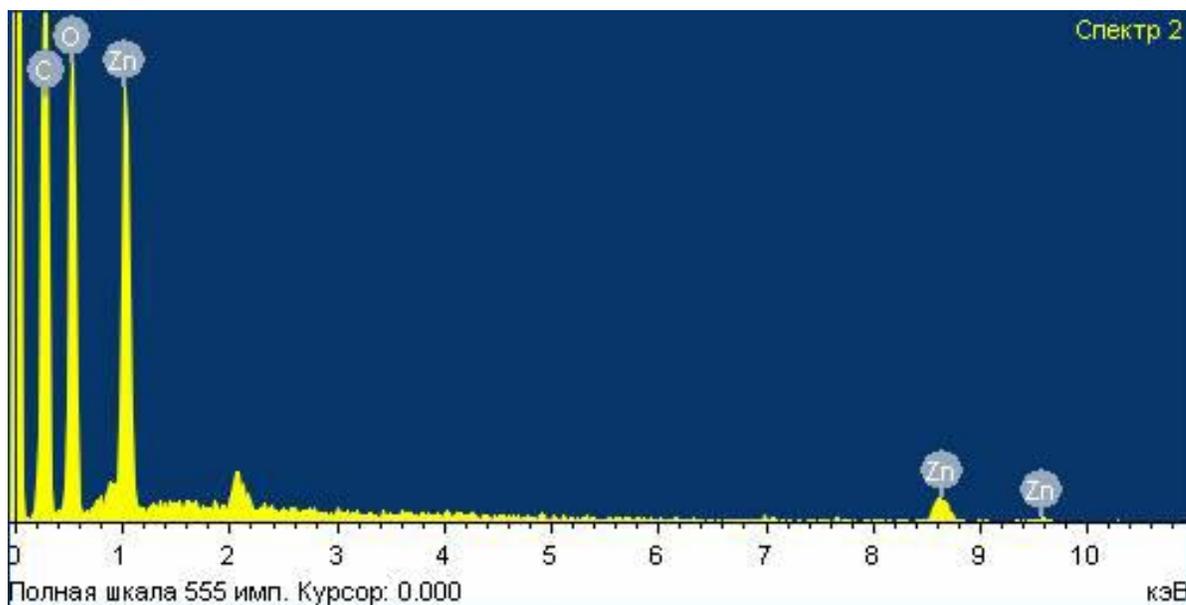
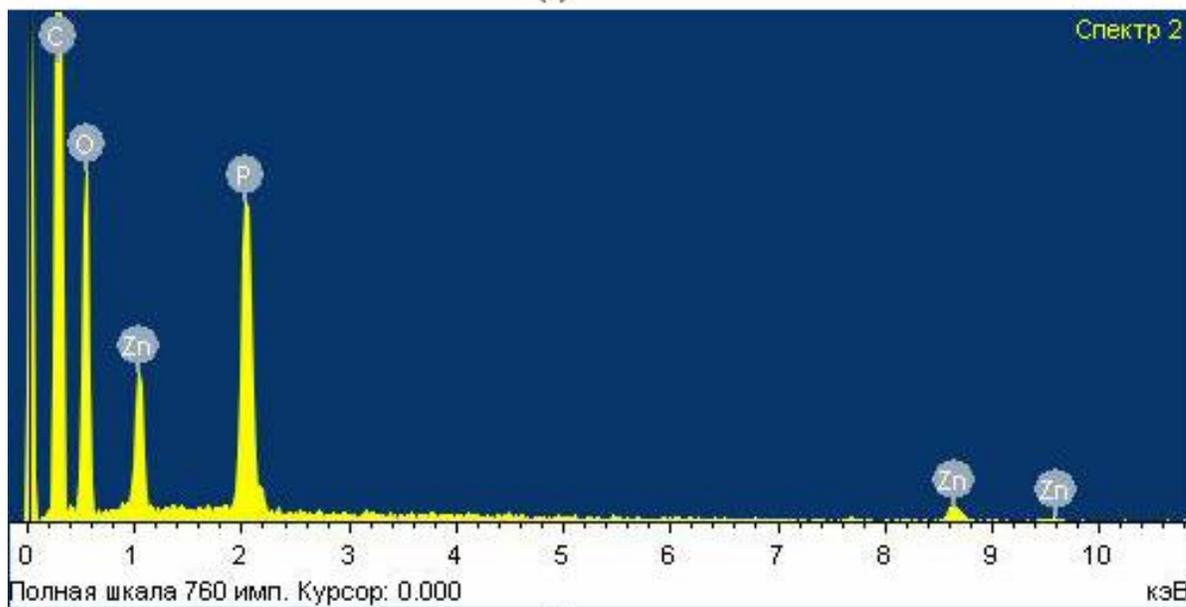


Рис. 67. СЭМ-изображение карбонизированного остатка НПЭС: (1) НПЭС +ПФА+ ZnO, (2) НПЭС +Вода + MgO@SiO₂, (3) НПЭС +Вода + ZnO, (4) чистая НПЭС

Состав карбонизированного остатка исследовали методом рентгено-флуоресцентного анализ. Результаты представлены на рисунках 68, 69.

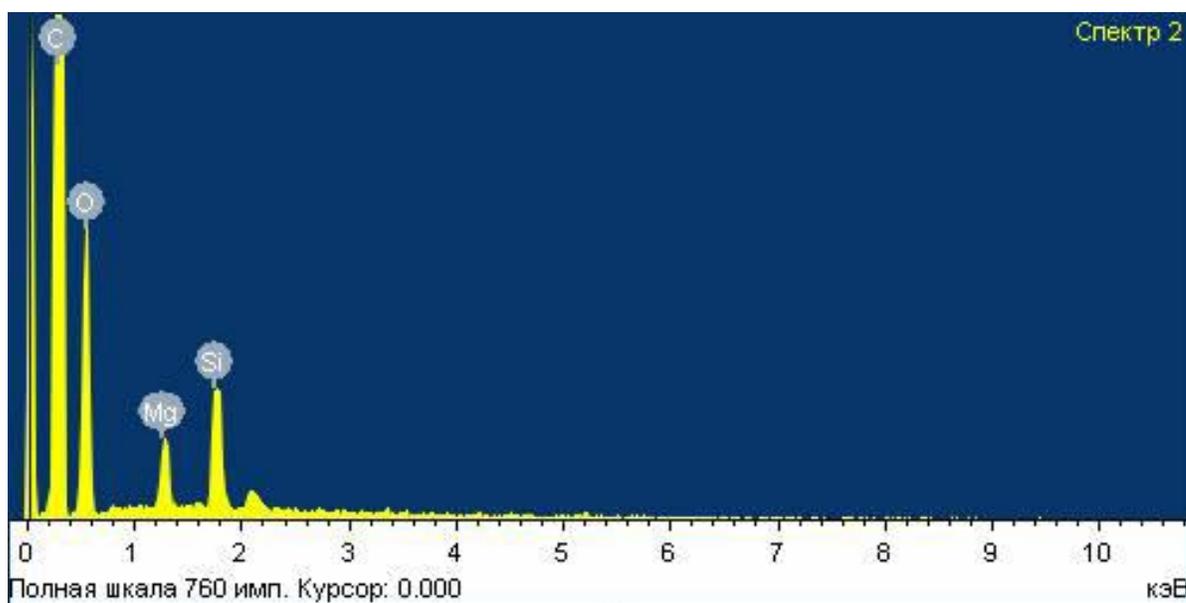


(1)

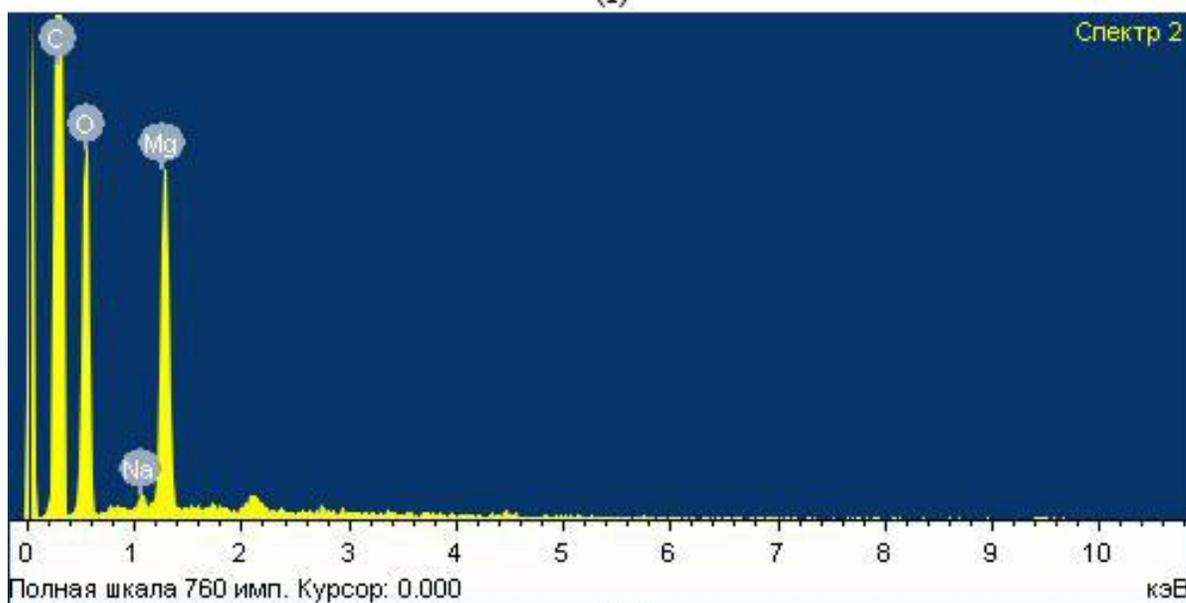


(2)

Рис. 68. РФЛА образцов: (1)НПЭС +Вода + ZnO, (2)НПЭС +ПФА+ ZnO



(1)



(2)

Рис. 69. РФЛА образцов: (1)НПЭС +Вода + MgO@SiO₂, (2)НПЭС +Вода + MgO.

В работе был предложен способ получения композиционных материалов на основе НПЭС в два этапа. На первом этапе получали устойчивую эмульсию НПЭС/вода. В этом случае наночастицы оксидов металлов адсорбировались на границе раздела вода-НПЭС. Это позволило более равномерно распределить наночастицы оксидов металлов в матрице НПЭС. По данным СЭМ полученных образцов, при концентрации наночастиц свыше 5 масс.% на поверхности

нанокompозита появлялись агломераты размером в несколько сотен нанометров. При концентрации менее 5 масс.% наночастицы не агломерировали и находились на границе раздела фаз.

На втором этапе получения композиционных материалов на основе НПЭС проводили химическое отверждение приготовленных эмульсий. При этом наночастицы оксидов металлов, равномерно распределенные в полимерной матрице, влияли на процесс конденсации НПЭС. Использование наночастиц оксидов металлов при отверждении позволяет достичь большей степени сшивки молекул НПЭС. Это подтверждается результатами исследования карбонизированного остатка материала.

Степень сшивки смолы непосредственно влияет на огне- и термостойкие свойства материала. Известно, что при использовании нестирольных растворителей для НПЭС степень сшивки снижается до 20%. Смола, используемая в данной работе, содержит акрилатный растворитель, что лучше с точки зрения токсичности получаемого композита, но отрицательно сказывается на огне- и термостойких свойствах. Наночастицы оксидов металлов увеличивают степень сшивки данной НПЭС и способствуют повышению огне- и термостойкости смолы.

Кроме того, как было показано на примере данных скорости горения и анализа карбонизированного остатка композиций НПЭС наночастицы оксидов металлов, особенно оксид цинка, синергетически повышают огнезамедляющие характеристики фосфорсодержащего антипирена (ПФА). Предположительно, наночастицы оксидов металлов снижают температуру начала действия антипирена. Это дает положительный эффект, т.к. температура активной деструкции полимера совпадает с началом температуры действия основного антипирена.

3.4. Исследование механических свойств полученных композиций

В работе проведены испытания механических полученных композиций, включающихся растяжение, сжатие и изгиб. Подробные результаты в пунктах 3.4.1 – 3.4.3.

3.4.1. Испытание на растяжение

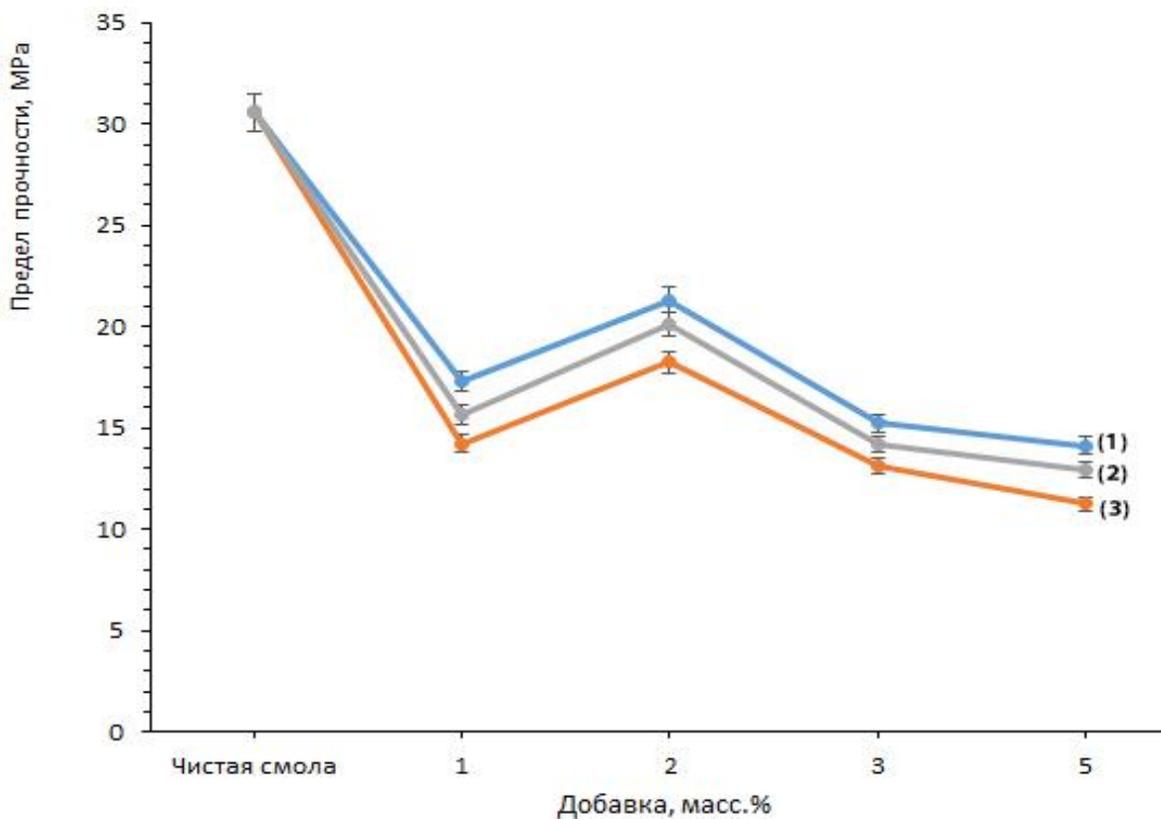


Рис. 70. Предел прочности при растяжении образцов (1) НПЭС+ 20 масс.% воды + MgO@SiO₂, (2) НПЭС+ 20 масс.% воды + ZnO, (3) НПЭС+ 20 масс.% воды + MgO

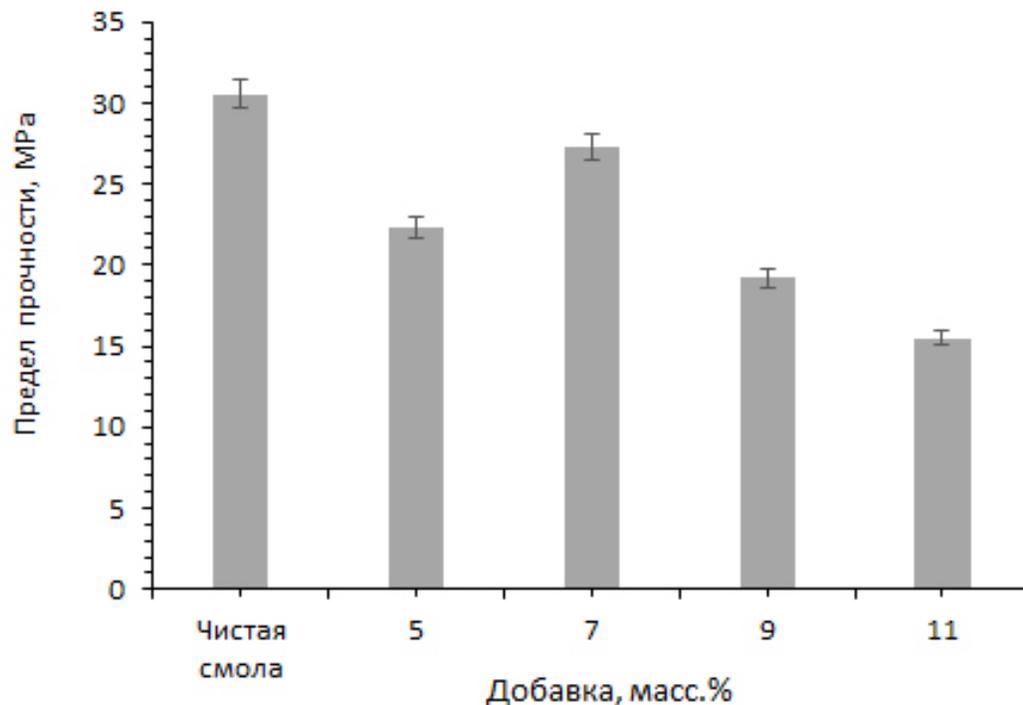


Рис. 71. Предел прочности при растяжении чистой НПЭС и НПЭС+ ПФА с разными массовыми концентрациями

На рисунках 70, 71 приведены результаты испытаний на растяжение образцов полученных композитов. Предел прочности НПЭС составлял 30,56 МПа. Из рисунка 70 видно, что предел прочности композитов, содержащих воду и наночастицы, уменьшался по сравнению с пределом прочности композита без добавок. Это объясняется тем что, при образовании обратной эмульсии в смоле разрушались однородность матрицы и поперечные связи, и следовательно, уменьшался предел прочности композита.

С увеличением массовой концентрацией наночастиц от 1% до 2% предел прочности увеличивается, а при дальнейшем повышении концентрации наночастиц – уменьшается до 12,9 МПа. Это может быть объяснено тем, что при увеличении содержания наночастиц в матрице возрастает вероятность образования агломератов

и нарушения однородности матрицы композитов, вследствие этого предел прочности уменьшается [166- 170].

На рисунке 71 приведены результаты испытания предела прочности композиций, содержащих 2 масс.% ZnO и ПФА с разными концентрациями. Из приведенной зависимости можно сделать вывод о том, что с увеличением массовой концентрации ПФА до 7% повышается предел прочности, а затем снижается с дальнейшим повышением концентрации ПФА. При массовой концентрации ПФА 7% предел прочности композита лишь немного отличается от чистой смолы. Это связано с тем что, при определенной концентрации частиц за счет их равномерного распределения в матрице, а также взаимодействия матрицы и наполнителя достигается максимальное значение предела прочности. При дальнейшем увеличении содержания частиц в матрице образовывались агломераты и, соответственно, снижалась прочность композитов.

3.4.2. Испытание на сжатие полученных композиций

Результаты испытаний на сжатие приведены на рисунках 72, 73. Видно, что так же, как и в пункте 3.4.1, при введении воды в смолу прочность композиционного материала снижалась. Было также обнаружено, что для композитов, содержащих воду и наночастицы ZnO, максимальная прочность достигалась при 2 масс. % частиц.

Для композита, содержащего ПФА и ZnO, наблюдались аналогичные зависимости. Максимальное значение прочности достигалось при 7 масс. % ПФА и снижалась с увеличением его концентрации.

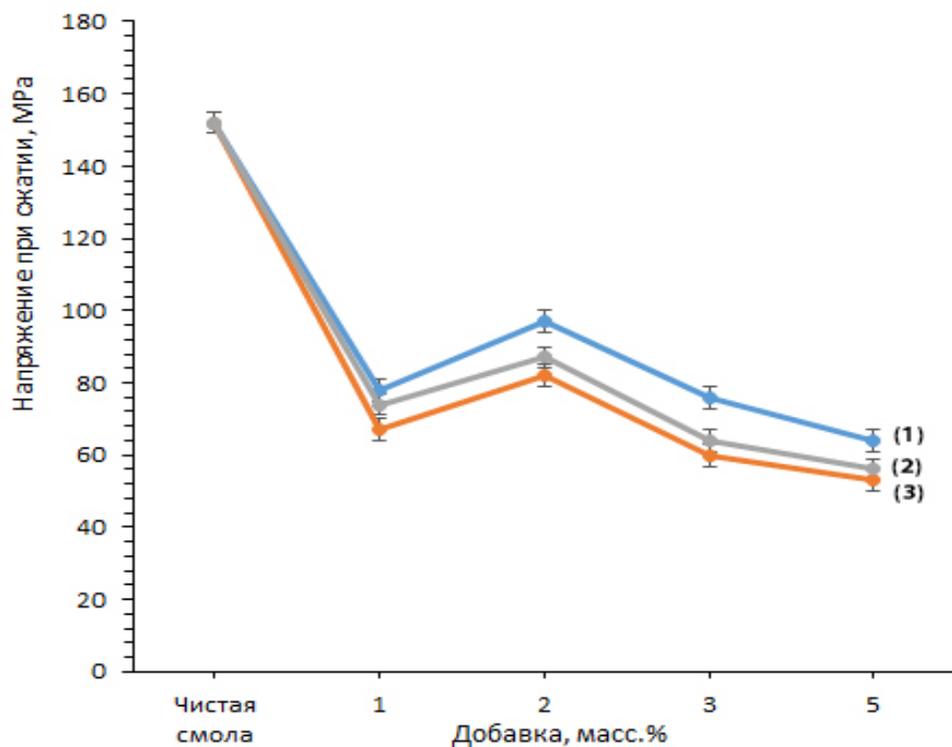


Рис. 72. Напряжение при сжатии образцов (1) НПЭС+ 20 масс. % воды + MgO@SiO₂, (2) НПЭС+ 20 масс. % воды + ZnO, (3) НПЭС+ 20 масс. % воды + MgO

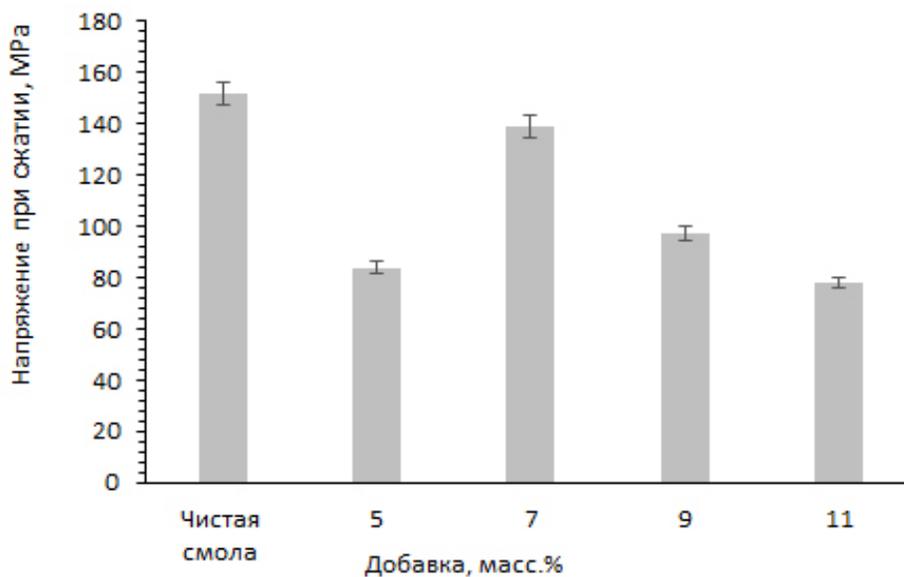


Рис. 73. Напряжение при сжатии образцов чистой НПЭС и НПЭС+ ПФА при разных массовых концентрациях.

3.4.3. Испытание на изгиб полученных композиций

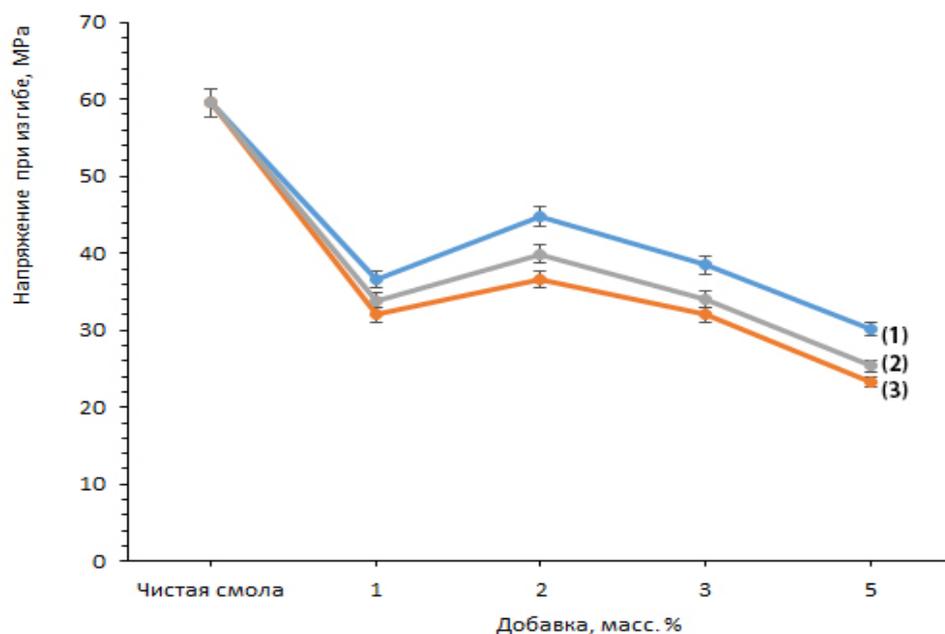


Рис. 74. Напряжение при изгибе образцов (1) НПЭС+ 20 масс.% воды + MgO@SiO₂, (2) НПЭС+ 20 масс. % воды +ZnO, (3) НПЭС+ 20 масс. % воды + MgO

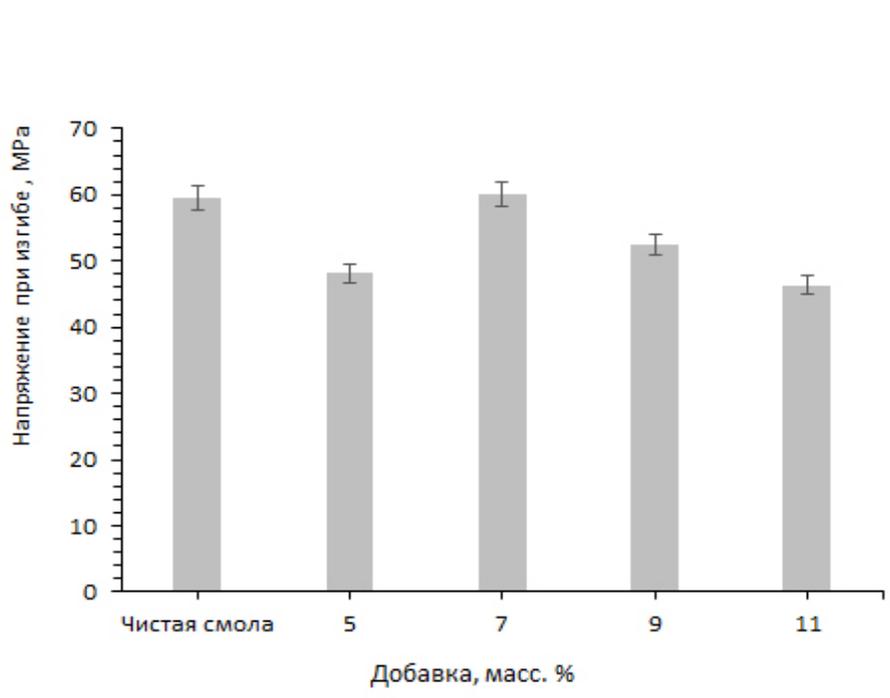


Рис. 75. Напряжение при изгибе образцов чистой НПЭС и НПЭС+ ПФА с разными массовыми концентрациями

На рисунках 74, 75 представлены результаты испытаний на напряжения при изгибе. Аналогичные результаты получены в пунктах 3.4.1, 3.4.2. [166-170]. Видно, что при массовой концентрации ПФА равной 7% значение предела прочности композита почти такой же, что и у чистой смолы: 60,08 МПа и 59,55 МПа, соответственно.

3.5. Размерный эффект при применении наночастиц оксида магния и цинка для повышения огне- и термостойких свойств нанокompозитов на основе ненасыщенных полиэфирных смол

В работе было изучено влияние размеров частиц в составе полимерных композитов на огне- и термостойкие свойства композитов. На рисунке 76 представлены результаты исследования методом термогравиметрии. Из представленной зависимости видно, что потери масс композитов зависят от размеров частиц. На первой стадии термодеструкции (100 – 250 °С) потеря массы композита, содержащего микронаполнитель меньше, чем у композита с нанонаполнителем. Это объясняется тем, что меньший размер частиц ускоряет деградацию кислородсодержащей группы смолы, генерирующую H_2O , CO_2 и органические газообразные продукты, и, таким образом, тепловыделение композита повышается. На второй стадии (250 – 400°С) частицы с небольшими размерами за счет большей поверхностной площади и после освобождения воды в каплях катализируют процесс сшивки цепей кокса и тем самым замедляют процесс горения композита. В ином случае с увеличением размера частиц поверхностная площадь добавок постепенно уменьшается и каталитический эффект уменьшается. Кроме того, частицы с маленькими размерами, более эффективно абсорбирующиеся на капельках за счет более равномерного распределения в матрице, играют роль физического барьера, замедляющего распространение пламени и изолирующего поверхность полимера от пламени, что приводит к предотвращению диффузии пламени внутри матрицы и поглощению высвобождаемой энергии.

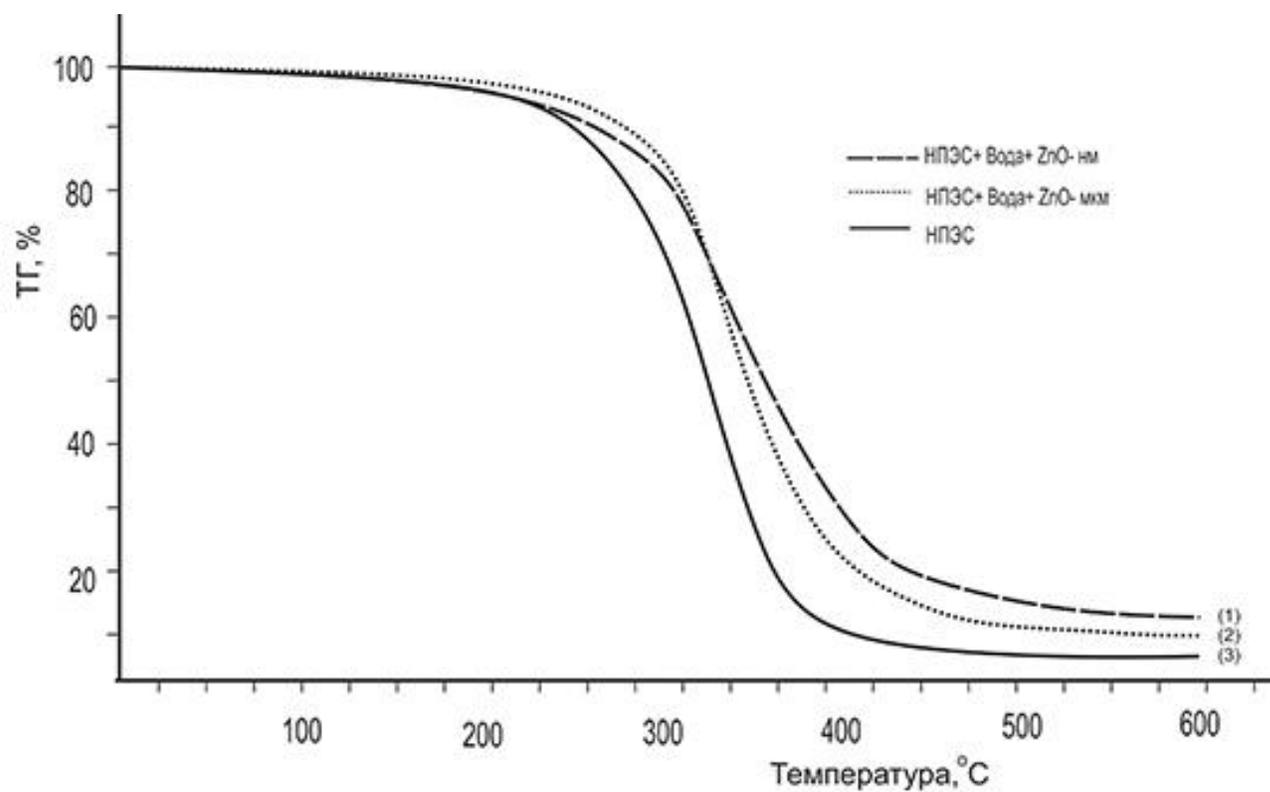


Рис. 76. Термогравиметрия анализ образцов, содержащих частицы с разными размерами: (1) нанометровыми, (2) с микрометровыми, (3) без включения частиц – с чистой смолой

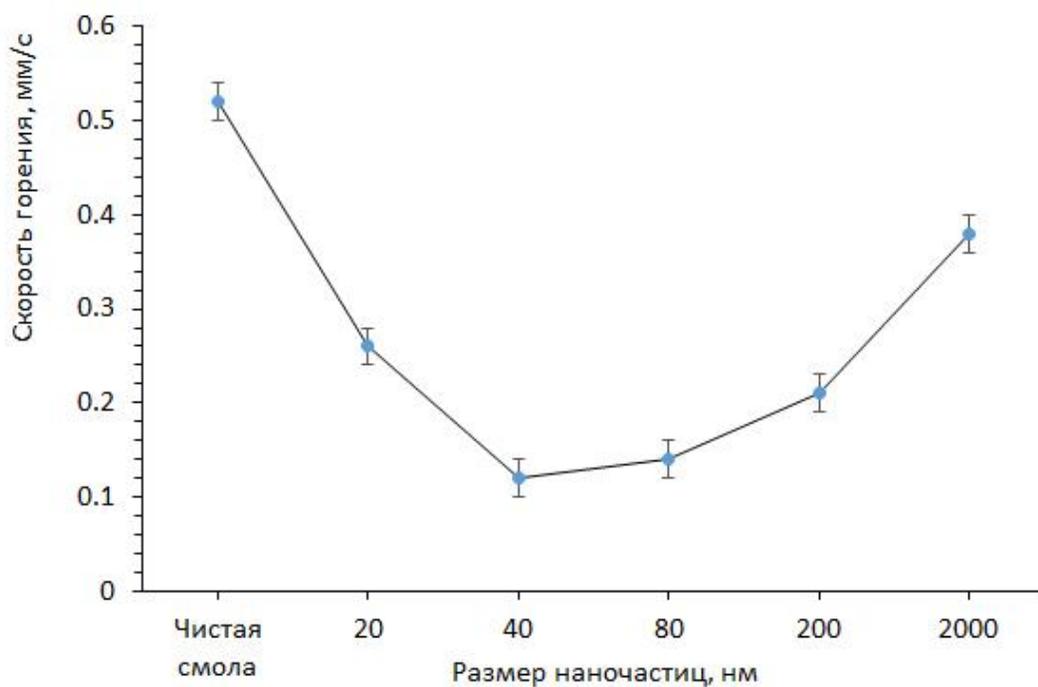


Рис. 77. Скорость горения образцов, содержащих частицы с разными размерами

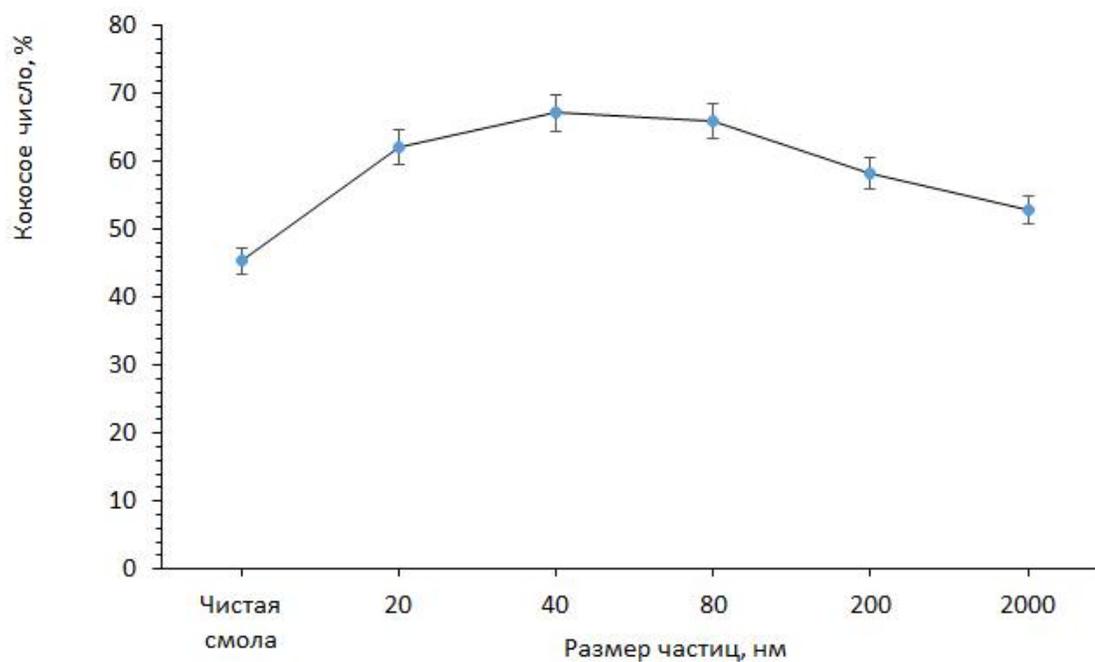


Рис. 78. Результаты испытаний карбонизации композиционных материалов на основе НПЭС

В работе для оценки влияния размеров на огне- и термостойкие свойства полученных композиций были приведены исследования по измерению скорости горения и коксового числа для образцов с наночастицами разных размеров.

На рисунке 77 показаны результаты измерений скорости горения. Было установлено, что с увеличением размеров частиц скорость горения увеличивается, то есть термостойкость композита уменьшается. Наилучший результат с максимальным значением скорости горения достигался при размере частиц 60 ± 10 нм. Таким образом, наночастицы оказывают большее влияние на улучшение огне- и термостойкости композитов по сравнению с микрочастицами той же природы.

Включение наполнителя приводит к повышению огнестойкости. На рисунке 78 приведены результаты измерений степени карбонизации полученных образцов. Из приведенной зависимости видно, что с уменьшением размеров частиц коксовое число увеличивается, следовательно увеличивается огнестойкость композита. Степень карбонизации достигает максимального значения при размере частиц 60 ± 10 нм.

Выводы

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

2. Показано, что наночастицы оксида магния, покрытые оболочкой оксида кремния более эффективно способствуют замедлению горения и термоустойчивости полученных композитов. Определены размеры наночастиц оксида магния с оболочкой, наиболее эффективно замедляющие горение полученных образцов. Размер наночастиц $MgO@SiO_2$ составлял 65 ± 5 нм,

2. 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.

3. 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.

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

5. Определены механические свойства полученных композиций. Определена степень снижения механических свойств композита по сравнению с чистой смолой. Полученные результаты могут быть использованы при определении условий применения таких материалов в различных областях.

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.

Список литературы

1. Morgan R.J., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices // *Polymer*.1997. Vol. 38. P.639–646.
2. Girase R., Jaiswal R., Chaudhari L., Bhattacharya S., D'melo D. Studies on unsaturated polyester composites for high-temperature applications // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2012. Vol. 18. P.46–51.
3. Tibiletti L., Longuet C., Ferry L., Coutelen P., Mas A., Robin J. J., Lopez-Cuesta J. M. (2011). Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. Vol. 96. No.1. P. 67-75.
4. Yang, L., Thomason J.L., Zhu W. 2011. The influence of thermo-oxidative degradation on the measured interface strength of glass fibrepolypropylene // *Composites: Part A*. 2011. Vol 42. P.1293-1300.
5. Инструкция по технологии приготовления полимербетонов и изделий из них. М.: Стройиздат, 1981. 24 с.
6. Jones F. R. Unsaturated Polyester Resins // *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*. 2017. P. 743-772.
7. Peterson J. D., Vyazovkin S., Wight C. A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly (propylene) // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001. Vol. 202. No. 6. P. 775-784.
8. Грасси Н., Скотт Д., Маслов С. А. Деструкция и стабилизация полимеров: Пер. с англ. Мир, 1988. 246 с.
9. Щеглов П. П., Иванников В. Л. Пожароопасность полимерных материалов. М.: Стройиздат, 1992. 110 с.
10. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Пер. С англ. под ред. Рафикова. С. Р. М: Мир. 1967. 328 с.

11. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М: Мир. 1988. 446 с.
12. Boryniec S., Przygocki W. Polymer combustion processes. Iii. Flame retardants for polymeric materials // Progress in Rubber and Plastics Technology. 2001. Vol 7. No 2. P. 13-57.
13. Troitzsch J. Flame retardant polymers current status and future trends // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. 1993. Vol. 74, P.125-157.
14. Green J. Phosphorus-containing flame retardants // Fire Retardancy of Polymeric Materials. 2000. Vol 5. P. 147–170.
15. Халтуринский Н.А. Горение полимеров, механизм действия антипиренов // Успехи химии. 1984. No 2. С. 334-339.
16. Плотникова Г. В., Егоров А.Н., Халиуллин А.К., Малышева С.Ф., Шайхудинова С.И. Исследование огнестойкости ПВХ-пластизолой с фосфорсодержащими добавками // Пластические массы. 2002. № 11. С. 25– 26.
17. Pitts J. J. Effect of antimony trioxide on flame retardation // J. Fire and Flammability. 1972. Vol. 3. No. 1. P. 51- 56.
18. Hiremath P., Arunkumar H. S., Shettar M. Investigation on Effect of Aluminium Hydroxide on Mechanical and Fire Retardant Properties of GFRP-Hybrid Composites // Materials Today: Proceedings. 2017. Vol.4. No. 10. P. 10952-10956.
19. Hornsby P.R. The Application of Magnesium Hydroxide as a Fire Retardant and Smoke-suppressing Additive for Polymers // Fire and Materials. 1994. Vol. 18, No 5. P. 269-276.
20. Dike A. S., Tayfun U., Dogan M. Influence of zinc borate on flame retardant and thermal properties of polyurethane elastomer composites containing huntite-hydromagnesite mineral // Fire and Materials. 2017. P. 1–8.

21. Zong L., Li L., Zhang J., Yang X., Lu G., Tang Z. Synthesis of High Dispersion and Uniform Nano-sized Flame Retardant-Used Hexagonal Mg(OH)₂// J Clust Sci. 2016. Vol. 27.P.1831–1841.
22. H. Giesche. Synthesis of Monodispersed Silica Powders, Particle Properties and Reaction Kinetics // Journal of the European Ceramic Society. 1994. V. 14. P.189-204.
23. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В., Праведникова О.Б., Дутикова О.С., Гальбрайх Л.С. Огнестойкие полимерные нанокompозиты на основе оксидов и гидроксидов металлов // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 12. С. 706-712.
24. Pravednikova O.B., Dutikova O.S., Karelina I.M., Gal'braikh L.S., Koroleva M.Y., Sertsova A.A., Yurtov E.V. Effect of nano-sized metal compounds on the flame-proof properties of plasticized polyvinyl chloride // Fibre Chemistry. 2009. Т. 41. № 2. С. 80-84.
25. Sertsova A.A., Koroleva M.Yu., Yurtov E.V., Pravednikova O.B., Dutikova O.S., Gal'Braikh L.S. Fire-resistant polymer nanocomposites based on metal oxides and hydroxides // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. Т. 44. № 5. С. 772-777.
26. Jordan J., Jacob K. I., Tannenbaum R., Sharaf M. A., Jasiuk, I. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review // Materials Science and Engineering: A. 2005. Vol. 393. P. 1–11.
27. Матвеев М.Д., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Влияние микро- и наночастиц бората цинка на горючесть композиционных материалов на основе полиметилметакрилата // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6 (165). С. 99-101.
28. Li Hong Fei., Hu Zhongwu., Zhang Sheng., Gu Xiaoyu., Huajin Wang., Jiang Peng., Zhao Qian. Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of

- water-based coatings containing intumescent flame retardants // *Progress in Organic Coatings*. 2015. Vol. 78. P.318–324.
29. Tang Haoa., Zhou Xiao-baib., Liu Xiao-lua. Effect of Magnesium Hydroxide on the Flame Retardant Properties of Unsaturated Polyester Resin // *Procedia Engineering*. 2013. V.52. P. 336 – 341.
 30. Biao Wang , Keqing Zhou , Saihua Jiang , Yongqian Shi , Bibo Wang , Zhou Gui, Yuan Hu. Poly(methyl methacrylate)/layered zinc sulfide nanocomposites: Preparation, characterization and the improvements in thermal stability, flame retardant and optical properties // *Materials Research Bulletin*. 2014. Vol.56. P. 107–112.
 31. Yanbei Hou., Weizhao Hu., Zhou Gui., Yuan Hu. Effect of cuprous oxide with different sizes on thermal and combustion behaviors of unsaturated polyester resin // *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 334. P. 39–48.
 32. Серцова А. А. Разработка наноструктурированных составов для повышения огнестойких свойств полимерных материалов. Диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. М., 2012. 141с.
 33. Sertsova A. A., Marakulin S. I., Yurtov E. V. Metal Compound Nanoparticles: Flame Retardants for Polymer Composites // *Russian Journal of General Chemistry*. 2017.Vol. 87. No. 6. P. 1395–1402.
 34. Hamdy M. Naguib. Environmental-friendly recycled Polyester/Mg(OH)₂ nanocomposite: Fireretardancy and thermal stability // *Polymer Testing* .2018. Vol. 72. P. 308–314.
 35. Jing Cai, Hui-Min Heng, Xiao-Ping Hu, Qi-Kui Xu, Fei Miao. A facile method for the preparation of novel fire-retardant layered double hydroxide and its application as nanofiller in UP // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol.126. P. 47-57.

36. Sertsova A.A., Subcheva E.N., Yurtov E.V. Synthesis and study of structure formation of layered double hydroxides based on Mg, Zn, Cu, And Al // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60. № 1. C. 23-32.
37. Blandine Friederich., Abdelghani Laachachi., Michel Ferriol., David Ruch, Marianne Cochez., Valérie Toniazzo. Tentative links between thermal diffusivity and fire-retardant properties in poly(methyl methacrylate)- metal oxide nanocomposites // Polymer Degradation and Stability. 2010. Vol. 95. P. 1183-1193.
38. Gilman J., Kashiwagi T., Lichtenham J. Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach // Sampe J. 1997. Vol. 33. P. 40-46.
39. Giannelis EP. Polymer-layered silicate nanocomposites // Adv Mater. 1996. Vol.8. P. 29-35.
40. Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Harris R., Awad W., Douglas J. Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites // Macromol Rapid Commun. 2002. Vol 23. P. 761- 765.
41. Laachachi A., Leroy E., Cochez M., Ferriol M., Lopez Cuesta JM. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate) // Polym Degrad Stab. 2005. Vol. 89. P. 344- 352.
42. Zanetti M., Lomakin S., Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites // Macrom Mater Eng. 2000. Vol.279. P. 1-9.
43. Jang BN., Costache M., Wilkie C. The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites // Polymer// 2005. Vol. 46. P. 10678- 10687.
44. Lewin M. Reflections on migration of clay and structural changes in nanocomposites // Polym Adv Technol. 2006. Vol.17. P.226- 234.
45. Schartel B., Bartolmai M., Knoll U. Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites // Polym Adv Technol. 2006. Vol.17. P. 772- 777.

46. Наумова Ю.А. Синергизм и синергические эффекты в технологии переработки полимеров // Вестник МИТХТ. 2013.Т. 8. № 3. С. 76-86.
47. Zahra Mirdamadian., Davood Ghanbari. Synergistic Effect Between Sb_2O_3 Nanoparticles– Trichloromelamine and Carbon Nanotube on the Flame Retardancy and Thermal Stability of the Cellulose Acetate // J Clust Sci. 2004. Vol. 25. P. 925–936.
48. Cinausero N., Azema N., Lopez-Cuesta J.-M, Cochez M., M. Ferriol. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene// Polymer Degradation and Stability. 2011. Vol. 96. P. 1445-1454.
49. Park Sun Mi., Kim Mun Ho. O Ok Park. Synergistic Effect of Carbon Nanotubes on the Flame Retardancy of Poly(methyl methacrylate)/Zinc Oxalate Nanocomposites// Macromolecular Research. 2016. Vol. 24. No. 9. P. 777-781.
50. Jung D.W., Park D.W. Synthesis of nano-sized antimony-doped tin oxide (ATO) particles using a DC arc plasma jet // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255. P. 5409-5413.
51. Bernardi M.I.B., Cava S., Paiva-Santos C.O., Leite E.R., Paskocimas C.A., Longo E. Comparison of blue pigments prepared by two different methods // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. Vol. 22. P. 2911–2919.
52. Lan F., Wang X., Xu X. Preparation and characterization of SnO_2 catalysts for CO and CH_4 oxidation // React.Kinet. Mech. Catal. 2012. Vol. 106. P. 113- 125.
53. Morazzoni F., Canevali C., Chiodini N., Mari C., Ruffo R., Scotti R., Armelao L., Tondello E., Depero L., Bontempi E. Surface reactivity of nanostructured tin oxide and Ptdoped tin oxide as studied by EPR and XPS spectroscopies // Mater. Sci. Eng. 2001. Vol. 15. P. 167–169.
54. Zhang J., Colbow K. Silver Diffusion and Pattern Formation on Polycrystalline Tin Oxide Films // Journal of Applied Physics. 1992. Vol. 71. P. 2238-2242.

55. Messad A., Bruneaux J., Cachet H., Froment M. Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopants on the structural and electrical properties of sprayed SnO₂ films // *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 5095-5103.
56. Kim H., Pique A., Transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films grown by pulsed-laser deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. P. 218-220.
57. Zhong L. S., Hu J. S., Liang H. P, Cao A. M., Song W. G., WanL. J. Self-Assembled 3D flowerlike iron oxide nanostructures and their application in water treatment // *Advanced Materials.* 2006. Vol.18. P. 2426- 2431.
58. Kim K.S., Yoon S.Y., Lee W.J., Kim K.H. Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 138. P 229-236.
59. Lassoued A., Lassoued M. S., Dkhil B., Gadri A., Ammar S. Structural, optical and morphological characterization of Cu-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized through coprecipitation technique // *Journal of Molecular Structure.* 2017. Vol. 1148. P276-281.
60. Tagreed M.Al-Saadi., Bushra H.Hussein., Alaa B.HasanA.A.Shehab. Study the Structural and Optical Properties of Cr doped SnO₂Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method // *Energy Procedia.* 2019. Vol. 157. P. 457- 465.
61. Tian Z. M., Yuan S. L., He J. H., Li P., Zhang S. Q., Wang C. H., Wang Y. Q., Yin S. Y., Liu L. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 466. P26-30.
62. Cornell R.M., Giovanoli R. Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite // *Clays and Clay Minerals.* 1985. Vol. 33. P. 424–432.

63. Schwertmann U., Friedl J., Stanjek H. From Fe (III) ions to ferrihydrite and then to hematite // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999. Vol. 209. P. 215–223.
64. Kandori K., Ohnishi S., Fukusumi M., Morisada Y. Effects of anions on the morphology and structure of hematite particles produced from forced hydrolysis of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-HNO}_3$ // *Colloids Surf*. 2008. Vol. 331. P. 232–238.
65. Nyirő-Kósa I., Rečnik A., Pósfai M.. Novel methods for the synthesis of magnetite nanoparticles with special morphologies and textured assemblages // *Journal of Nanoparticle Research*. 2012. Vol.14. P.1150-1159.
66. Ming M., Yu Z., Zhirui G., Ning G. Facile synthesis of ultrathin magnetic iron oxide nanoplates by Schikorr reaction, *Nanoscale Research Letters*. 2013. Vol. 8. P. 16–22.
67. J. Zhang., L. Zhang. Intensive green light emission from MgO nanobelts // *Chem. Phys. Lett*. 2002. Vol. 363 P. 293-297.
68. Selvamani T., Sinhamahapatra A., Bhattacharjya D., Mukhopadhyay I., Rectangular MgO microsheets with strong catalytic activity // *Mater. Chem. Phys*. 2011. Vol. 129. P. 853-861.
69. Shang L., Li B.J., Dong W.J., Chen B.Y., Li C.R., Tang W. H. Hetero nanostructure of Ag particle on titanate nanowire membrane with enhanced photocatalytic properties and bactericidal activities // *J. Hazard Mater*. 2010. Vol. 178. P. 1109-1114.
70. Jung C.H., Lee J.Y., Yoon D. H. Characterization of the MgO nano powder synthesized by using a liquid phase precursor method for plasma display panels protecting layer // *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2012. Vol. 12. P. 1700-1704.
71. Xu X.L., Asher S.A. Synthesis and utilization of monodisperse hollow polymeric particles in photonic crystals // *J. Am. Chem. Soc*. 2004. Vol. 126 .P.7940–7945.

72. Zhao H.X., Dong W.J., Zheng Y.Y., Liu A.P., Yao J.M., Li C. R. The structural and biological properties of hydroxyl apatite modified titanate nanowire scaffolds // *Biomaterials*. 2011. Vol. 32 P. 5837–5846.
73. Dong W.J., Li B.J., Li Y., Wang X. B., An L.N., Li C.R. General approach to well defined perovskite MTiO_3 (M $\frac{1}{4}$ Ba, Sr, Ca, and Mg) nanostructures // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 3918–3925.
74. Zhao W.R., Chen H.R., Li Y.S., Li L., Lang M.D., Shi J.L. Uniform rattle type hollowmagnetic mesoporous spheres as drug delivery carriers and their sustained release property // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18. P. 2780–2788.
75. Devaraja P.B., Avadhani D.N., Prashantha S.C., Nagabhushana H., Sharma S.C., Nagabhushana B.M., Nagaswarupa H.P., Premkumar H.B. MgO: Eu^{3+} red nanophosphor: low temperature synthesis and photoluminescence properties, *Spectrochim // Acta A*. 2014.Vol. 121 P. 46–52.
76. Yang P., Lieber C.M. Nanorod-superconductor composites: A pathway to high critical current density materials // *Science*. 1996. Vol. 273. P. 1836-1840.
77. Jin X., Yuan K., Lin X., Wang X., Zhang G., Zhu L., Que N., Xu D. Effects of water vapor on the crystallization and microstructure manipulation of MgO ceramic fibers // *Ceram. Inter.* 2018. Vol. 44. P. 5257-5265.
78. Veldurthi S., Shin C.H., Joo O.S., Jung K.D. Synthesis of mesoporous MgO single crystals without templates // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. Vol. 152. P. 31-36.
79. Zhao Z., Dai H., Du Y., Deng J., Zhang L., Shi F. Solvo – or hydrothermal fabrication and excellent carbon dioxide adsorption behaviors of magnesium oxide with multiple morphologies and porous structures // *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol. 128 P. 348-356.
80. Li H., Li M., Wang X., Wu X., Liu F., Yang B. Synthesis and optical properties of single –crystal MgO nanobelts // *Materials Letters* 102–103. 2013. P. 80-82.

81. Hahn R., Brunner J.G., Kunze J., Schmuki P., Virtanen S. A novel approach for the formation of Mg(OH)₂/MgO nanowhiskers on magnesium: rapid anodization in chloride containing solutions // *Electrochem. Commun.* 2008. Vol. 10. P. 288-292.
82. Alavi M.A., Morsali A. Synthesis and characterization of Mg(OH)₂ and MgO nanostructures by ultrasonic method // *Ultrason. Sonochem.* 2010. Vol. 17. P. 441-446.
83. Gaashani R. Al., Radiman S., Al-Douri Y., Tabet N., A.R. Daud A. R. Investigation of the optical properties of Mg(OH)₂ and MgO nanostructures obtained by microwave-assisted methods // *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 521. P. 71-76.
84. Murugan R., Ramamoorthy K., Sundarrajan S., Ramakrishna S. Magnesium oxide nanotubes: synthesis, characterization and application as efficient recyclable catalyst for pyrazolyl 1,4-dihydropyridine derivatives // *Tetrahedron.* 2012 .Vol 68. P. 7196-7201.
85. Selvam N.C.S., Kumar R.T., Kennedy L.J., Vijaya J.J. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 9809-9815.
86. Sun R.Q., Sun L.B., Chun Y., Xu Q.H., Wu H. Synthesizing nanocrystal-assembled mesoporous magnesium oxide using cotton fibres as exotemplate, Microporous Mesoporous Mater. 2008. Vol. 111. P. 314-322.
87. Wang W., Qiao X., Chen J., Li H. Facile synthesis of magnesium oxide nanoplates via chemical precipitation // *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P.3218–3220.
88. Guo H., Hu H., Xie J., Cheng P., Yao J., Liu Y. Gaseous ammonia: Superior to aqua ammonia in the precipitation of Mg(OH)₂ under mild conditions // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 28822–28825.

89. Wang P., Li C., Gong H., Wang H., Liu J. Morphology control and growth mechanism of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple wet precipitation method // *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 2061–2066.
90. Meshkani F., Rezaei M. Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area // *Powder Technol.* 2009. Vol. 196. P. 85–88.
91. Meshkani F., Rezaei M. Effect of process parameters on the synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area and plate-like shape by surfactant assisted precipitation method // *Powder Technol.* 2010. Vol. 199. P. 144–148.
92. Fellner P., Híveš J., Khandl V., Králik M., Jurišová J., Liptaj T., Pach L. Preparation of magnesium hydroxide from nitrate aqueous solution // *Chem. Pap.* 2011. Vol. 65. P. 454–459.
93. Rezaei M., Khajenoori M., Nematollahi B. Preparation of nanocrystalline MgO by surfactant assisted precipitation method // *Mater. Res. Bull.* 2011. Vol. 46. P. 1632–1637.
94. Rezaei M., Khajenoori M., Nematollahi B. Synthesis of high surface area nanocrystalline MgO by pluronic P123 triblock copolymer surfactant // *Powder Technol.* 2011. Vol. 205. P. 112–116.
95. Li X., Shi T., Chang P., Hu H., Xie J., Liu Y. Preparation of magnesium hydroxide flame retardant from light calcined powder by ammonia circulation method // *Powder Technol.* 2014. Vol. 260. P. 98–104.
96. Pilarska A., Klapiszewski Ł., Jesionowski T. The effect of precipitation parameter on physicochemical properties of magnesium hydroxide and its calcinates // *Przem. Chem.* 2011. Vol. 90. P. 983–987.
97. Wang B.H., Zhang W.B., Zhang W., Yu C.Y., Wang G., Huang L.X., Mujumdar A.S. Influence of drying processes on agglomeration and grain diameters of magnesium oxide nanoparticles // *Dry. Technol.* 2007. Vol. 25. P. 715–721.

98. Yun L., Wang B. H., Jing D., Lv X., Yu C.Y., Wang G., Huang L.X., Mujumdar A.S. Drying kinetics of magnesium hydroxide of different morphological micro nanostructures // *Dry. Technol.* 2009. Vol. 27. P. 523–528.
99. Wang B. H., Zhang W.B., Zhang W., Mujumdar A.S., Huang L.X. Progress in drying technology for nanomaterial // *Dry. Technol.* 2005. Vol. 23. P. 7–32.
100. EL-Mekkawi D. M., Selim M. M., Hamdi N., Hassan S. A, Ezzat A. Studies on the influence of the physicochemical characteristics of nanostructured copper, zinc and magnesium oxides on their antibacterial activities // *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2018. P. 1- 29.
101. Guibin Ma, Sumalee Salahub, Carlo Montemagno, Sinoj Abraham. Highly active magnesium oxide nano materials for the removal of arsenates and phosphates from aqueous solutions // *Nano-Structures & Nano-Objects.* 2018. Vol. 13. P. 74–81.
102. Taimur Athar. Synthesis of MgO Nanoparticles via Sol–Gel Method // *Materials Focus.* 2013. Vol. 2. P. 493–496.
103. Huang Chunhui, Zong Jun, Xu Jiabin, Yan Fenge. Fabrication of tubular magnesium oxide nanocrystals via combining ammonium sulfate leaching and precipitation method and its crystal growth behavior // *Powder Technology.* 2017. Vol. 320. P. 80–88.
104. Cao Chang-Yan, Qu Jin, Wei Fang, Liu Hua, Wei-Guo Song. Superb Adsorption Capacity and Mechanism of Flowerlike Magnesium Oxide Nanostructures for Lead and Cadmium Ions // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. Vol. 4. P. 4283-4287.
105. Yadav M. S., Singh N., Kumar A. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and activated charcoal based nanocomposite for supercapacitor electrode application // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2018. Vol. 29. P. 6853–6869
106. Hassan Soleimani., Mirza Khurram Baig., Noorhana Yahya., Leila Khodapanah., Maziyar Sabet., Birol M. R. Demira., Marek Burda. Synthesis of ZnO nanoparticles

- for oil–water interfacial tension reduction in enhanced oil recovery. 2018 // *Applied Physics A*. 2018. P. 124- 128.
107. Chennupati J., Stephen P. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*. San Diego, CA: Elsevier, 2006. 600 p.
 108. Morkoc H., Oezguer U. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Germany: N. p., 2009. 488 p.
 109. Dinesh P.R. Thanu., Mingrui Zhao., Zhenxing Han., Manish Keswani. *Fundamentals and Applications of Sonic Technology// Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*. 2019. Vol. 11. P. 1- 48.
 110. Prucnal S., Wu J, Berencen Y., Liedke M. O., Wagner A., Liu F., Wang M., Rebohle L., Zhou S., Cai Hua, Skorupa W. Engineering of optical and electrical properties of ZnO by non-equilibrium thermal processing: The role of zinc interstitials and zinc vacancies // *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 122. P. 1-3.
 111. Wöl Christof. *The chemistry and physics of zinc oxide surfaces // Progress in Surface Science*. 2007. Vol. 82. P. 55-120.
 112. Xu, H., Wang, H., Zhang, Y., He, W., Zhu, M., Wang, B., Yan, H. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology // *Ceramics International*. 2004. Vol. 30. P. 93-97.
 113. Kanade K. G., Kale B. B., Aiyer R. C., Das B. K. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties // *Mater Res Bull*. 2006. Vol. 41. P. 590-600.
 114. Darezereshki E., Alizadeh M., Bakhtiari F., Schaffie, M., Ranjbar M. A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO₄ solutions // *Appl Clay Sci*. 2011. Vol. 54. P. 107-111.
 115. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. *Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review // Materials*. 2014. Vol. 7. P. 2833-2881.

116. Nagaraju G., Ashoka S., Chithaiah P., Tharamani C. N., Chandrappa G. T. Surfactant free hydrothermally derived ZnO nanowires, nanorods, microrods and their characterization // Mater Sci Semicond Process. 2010. Vol. 13. P. 21-28.
117. Zareie M., Gholami A., Bahrami M., Rezaei A. H., Keshavarz M. H. A simple method for preparation of micro-sized ZnO flakes // Mater Lett. 2013. Vol. 91. P. 255-257.
118. Kale R. B. Morphological evolution of hydrothermally derived ZnO nano and microstructures // Opt-Int J Light Electron Opt. 2016. Vol. 127. P. 4621-4624.
119. Darezereshki E., Alizadeh M., Bakhtiari F., Schaffie M., Ranjbar M. A novel thermal decomposition method for the synthesis of ZnO nanoparticles from low concentration ZnSO₄ solutions // Appl Clay Sci. 2011. Vol. 54. P. 107-111.
120. Chen C., Liu P., Lu C. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method // Chem Eng J. 2008. Vol. 144. P.509–513.
121. Hong R., Pan T., Qian J., Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles // Chem. Eng. J. 2006. Vol. 119. P. 71–81.
122. López C., Rodríguez-Páez J. E. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles: effect of solvent and antifungal capacity of NPs obtained in ethylene glycol // Applied Physics A. 2017. Vol. 123. P. 1-16.
123. Lanje A. S., Sharma S. J., Ningthoujam R. S., Ahn J. S., Pode R. B. . Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method.// Advanced Powder Technology. 2013. V. 24. P. 331–335.
124. Gittins D. I., Caruso F. Tailoring the Polyelectrolyte Coating of Metal Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. No. 29. P. 6846–6852.
125. Heather A. Clark, Paul J. Campagnola, Joseph P. Wuskell, Aaron Lewis, Leslie M. Loew. Second Harmonic Generation Properties of Fluorescent Polymer-Encapsulated Gold Nanoparticles // J. Am. Chem. Soc. 2000. Vol. 122. No. 41. P. 10234–10235.

126. Keith J. Watson, Jin Zhu, SonBinh T. Nguyen, Chad A. Mirkin. Hybrid Nanoparticles with Block Copolymer Shell Structures // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. No. 2. P. 462–463.
127. Suryanarayanan V., Nair A. S., Tom R. T., Pradeep T. Porosity of core–shell nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2004. Vol. 14. P. 2661-2666.
128. Mansour N. B., El Mir. L. Effect of metal oxide nanoparticles XO (X=Ni, Cu, Mn) on the physical properties of hybrid organic/inorganic nanocomposites // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2019. Vol. 127. P. 1-10.
129. Boruah P. K., Borthakur P., Das M. R. Magnetic Metal/Metal Oxide Nanoparticles and Nanocomposite Materials for Water Purification // *Nanoscale Materials in Water Purification.* 2019. P.473-503.
130. Pravednikova O. B., Dutikova O. S., Karelina I. M., Gal'braikh L. S., Koroleva M.Y., Sertsova A.A., Yurtov E.V. Effect of nano-sized metal compounds on the flame-proof properties of plasticized polyvinyl chloride // *Fibre Chemistry.* 2009. Vol. 41. No.2. P. 80-84.
131. Velev O. D., Furusawa, K., Nagayama K. Assembly of Latex Particles by Using Emulsion Droplets as Templates. 2. Ball-like and Composite Aggregates // *Langmuir.* 1996. Vol. 12. No. 10. P. 2385–2391.
132. Gliench M., Klingenhof M., Görlin M., Strasser P. Supported metal oxide nanoparticle electrocatalysts: How immobilization affects catalytic performance // *Applied Catalysis A: General.* 2018. Vol. 568. P. 11-15.
133. Soheila Abdi, Davoud Dorranean. Effect of CTAB concentration on the properties of ZnO nanoparticles produced by laser ablation method in CTAB solution // *Optics & Laser Technology.* 2018. Vol. 108. P. 372-377.
134. Wasfi A. S., Humud H. R., Fadhil N. K. Synthesis of core-shell Fe₃O₄-Au nanoparticles by electrical exploding wire technique combined with laser pulse shooting // *Optics & Laser Technology.* 2019. Vol. 111. P. 720-726.

135. Zheng C., Zheng Y., Chen W., Wei L. Encapsulation of graphene oxide/metal hybrids in nanostructured sol–gel silica ORMOSIL matrices and its applications in optical limiting // *Optics & Laser Technology*. 2015. Vol. 68. P. 52-59.
136. Hanan Sertchook, David Avnir. Submicron Silica/Polystyrene Composite Particles Prepared by a One-Step Sol–Gel Process // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. No. 8. P. 690–1694.
137. Palkovits R., Althues H., Rumpelcker A., Tesche B., Dreier A., Holle U., Kaskel, S. Polymerization of w/o Microemulsions for the Preparation of Transparent SiO₂/PMMA Nanocomposites // *Langmuir* . 2005. Vol.21. No. 13. P. 6048- 6053.
138. Zachanowicz E., Pięłowski J., Grzymajło M., Poźniak B., Tikhomirov, M., Pierunek, N.,Kisala J. Efficient synthesis of PMMA@Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ organic-inorganic hybrids containing hyamine 1622 – Physicochemical properties, cytotoxic assessment and antimicrobial activity // *Materials Science and Engineering :C*. 2018. Vol. 90. P. 248-256.
139. Matras-Postolek K., Chojnacka-Gorka K., Bredol M.,Gugula K. Luminescent ZnSe:Mn/ZnS@PMMA nanocomposites with improved refractive index and transparency // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 203. P. 655-662.
140. Wang Y., Ge S., Huang B.,Zheng Z. A simple route to PVC encapsulated Na₂SO₄·10H₂O nano/micro-composite with excellent energy storage performance // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 223. P. 723-726.
141. Zhang Y. P., Lee S. H., Reddy K. R., Gopalan A. I.,Lee K. P. Synthesis and characterization of core- shell SiO₂ nanoparticles/poly (3- aminophenylboronic acid) composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 104. P. 2743-2750.
142. Aminfard S., Harrison R. K.,Ben-Yakar A. Enhanced optical absorption in ultrathin silicon films using embedded silica-coated silver nanoparticles // *Optics Communications*. 2019. Vol. 430. P. 143-150.

143. Soon G., Pinguan-Murphy B., Lai K. W., Akbar S. A. Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 11. P. 12543-12555.
144. Luo X., Yao Z., Zhang, P., Gu D. Al₂O₃ nanoparticles reinforced Fe-Al laser cladding coatings with enhanced mechanical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 755. P. 41-54.
145. Munoz R., Beving D., Mao Y., Yan Y. Zeolite Y coatings on Al-2024-T3 substrate by a three-step synthesis method // *Microporous and mesoporous materials*. 2005. Vol.86. P. 243-248.
146. Jain T. K., Roy I., De T. K., Maitra A. (1998). Nanometer silica particles encapsulating active compounds: a novel ceramic drug carrier // *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120. No. 43. P. 11092-11095.
147. Yang Y., Yang H., Yang M., Shen G., Yu R. Amperometric glucose biosensor based on a surface treated nanoporous ZrO₂/Chitosan composite film as immobilization matrix // *Analytica Chimica Acta*. 2004. Vol. 525. No. 2. P. 213-220.
148. Koch H., Roos K., Stöcker M., Reschetilowski W. Cracking of Vacuum Gas Oil on Microporous and Mesoporous Catalyst Systems // *Chem. Eng. Technol*. 1998. Vol.21. No. 5. P. 401- 403.
149. Walcarius A. Electrochemical Applications of Silica-Based Organic–Inorganic Hybrid Materials // *Chem. Mater*. 2001. Vol. 13. No. 10. P.3351–3372.
150. El-Nahhal I. M., Salem J. K., Kuhn S., Hammad T., Hempelmann R., Al Bhaisi S. Synthesis & characterization of silica coated and functionalized silica coated zinc oxide nanomaterials // *Powder Technology*. 2016. Vol. 287. P. 439–446.
151. Wang J., Tsuzuki T., Sun L., Wang X. Reducing the Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Quantum Dots by Surface Modification // *J Am Ceram Soc*. 2009. Vol. 92. P. 2083–2088.

152. Ramasamy M., Kim Y. J., Gao H., Yi D. K., An J. H. Synthesis of silica coated zinc oxide–poly (ethylene-co-acrylic acid) matrix and its UV shielding evaluation // *Materials Research Bulletin*. 2014. Vol. 51. P. 85-91.
153. Doermbach K., Agrawal G., Servos M., Schipmann S., Thies S., Klemradt U., Pich A. Silica- Coating of Hematite Nanoparticles Using Reactive Water- Soluble Polyalkoxysiloxanes // *Particle & Particle Systems Characterization*. 2014. Vol.31. No. 3. P. 365-373.
154. Kazuyuki Horie., Itaru Mita., Hirotaro Karibe. Water-Containing Resin Based on Unsaturated Polyester // *Journal of applied polymek science* .1968. Vol.12. P. 13-21.
155. Hadley Brooks., Chris Wright., Stephen Harris., Andrew Fsadni. Fire resistance of additively manufactured water filled polymer parts. *Additive Manufacturing*.2018, Vol. 22. P. 138–145.
156. Bredov N. S., Shporta E. Y., Gorlov M. V., Kireev V. V., Filatov S. N., Posokhova V. F., Chuev V. P. Methacrylate compositions modified by oligosilsesquioxanes with methacryl and cyclotriphosphazene substituents. *Polymer Science Series B*. 2015. Vol. 57. No. 5. P. 444-450.
157. Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю., Филатов С.Н., Кербер М.Л., Раков Э.Г., Киреев В.В. Наноструктурированные материалы на основе полипропилена /. // *Пластические массы*. 2016. С. 44–46.
158. Осипчик В. С., Горбунова И. Ю., Костромина Н. В. Полимерные композиционные материалы. *Нанокompозиты*. РХТУ им. Д. И. Менделеева г. Москва, 2011. 68 с.
159. Кравченко Т. П., Горбунова И. Ю., Осипчик В. С., Костягина В. А. Технология получения композитных материалов на основе армированных полимеров. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. Москва. 2013. 80 с.

160. Осипчик В. С., Костромина Н. В., Олихова Ю. В. Технология получения полимерных нанокомпозитов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. Москва. 2011. 43 с.
161. Khan W. S., Hamadneh, N. N. Khan, W. A. Polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties // Science and Applications of Tailored Nanostructure. 2016. P. 50- 67.
162. Fawaz J., Mittal V. Synthesis of polymer nanocomposites: review of various techniques // Synthesis techniques for polymer nanocomposites, 1st edn. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Germany. 2015. P. 1-30.
163. Bassyouni M., Abdel-Aziz M. H., Zoromba M. S., Abdel-hamid S. M. S., Drioli, E. A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2019. Vol. 73. P. 19- 46.
164. Hsiue G. H., Kuo W. J., Huang Y. P., Jeng R. J. Microstructural and morphological characteristics of PS–SiO₂ nanocomposites // Polymer. 2000. Vol 41. No. 8. P. 2813-2825.
165. Crivello J.V., Song K.Y., Ghoshal R. Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of organic 2 inorganic hybrid resins // Chem Mater 2001. Vol.13. P.1932-1942.
166. Bagheri K., Razavi S. M., Ahmadi S. J., Kosari M., Abolghasemi H. Thermal resistance, tensile properties, and gamma radiation shielding performance of unsaturated polyester/nanoclay/PbO composites // Radiation Physics and Chemistry. 2018. Vol. 146. P. 5-10.
167. Arjmandi R., Ismail A., Hassan A., Bakar A. A. Effects of ammonium polyphosphate content on mechanical, thermal and flammability properties of kenaf/polypropylene and rice husk/polypropylene composites // Construction and Building Materials. 2017. Vol. 152. P. 484-493.
168. Yan M., Tian X., Peng, G., Li D., Zhang, X. High temperature rheological behavior

- and sintering kinetics of CF/PEEK composites during selective laser sintering // Composites Science and Technology. 2018. Vol. 165 P. 140-147.
169. Bazrgari D., Moztarzadeh F., Sabbagh-Alvani A. A., Rasoulianboroujeni M., Tahriri M., Tayebi L. Mechanical properties and tribological performance of epoxy/Al₂O₃ nanocomposite // Ceramics International. 2018. Vol. 44. No. 1. P. 1220-1224.
170. Chang M. K., Lee H. C. Effects of montmorillonite and compatibilizer on the mechanical and thermal properties of dispersing intercalated PMMA nanocomposites // International Communications in Heat and Mass Transfer. 2015. Vol. 67. P. 21-28.