

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого
тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Нгуен Тхи Ван Ань

**СИНТЕЗ MgAl-, MgFeGa- и ZnFeGa-СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ И
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА ОГНЕСТОЙКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА ПОСЛЕ
ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ**

1.4.15. Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Толочко Борис Петрович

Новосибирск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1. 1 Огнестойкие композиционные материалы и антипирены.....	13
1.1.1 Классификация антипиренов.....	13
1.1.2 Горение полимеров.....	14
1.1.3 Принцип работы антипиренов.....	16
1.2 Радиационная химия в производстве огнезащитных материалов	20
1.2.1 Источники излучения в настоящее время	20
1.2.2 Промышленные применения радиационной обработки для улучшения огнестойкости материалов	24
1.3 Слоистые двойные гидроксиды (СДГ).....	27
1.3.1 Получение СДГ и их интеркалятов.....	28
1.3.2 Применение СДГ и их интеркалятов в качестве антипиренов для полимерных композитов	31
1.4 Литые полиуретаны (ЛПУ)	35
Выводы по главе 1.....	38
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ, ОБЪЕКТЫ, ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	39
2.1 Реактивы и материалы	39
2.2 Метод радиационной модификации с помощью электронного ускорителя ИЛУ-6.....	40
2.3 Синтез MgAl-СДГ, MgFeGa-СТГ и ZnFeGa-СТГ.....	40
2.3.1 Синтез MgAl-СДГ	41
2.3.2 Синтез MgFeGa-СТГ (MFG-СТГ)	41
2.3.3 Синтез ZnFeGa-СТГ (ZFG-СТГ).....	41
2.4 Способ получения литых полиуретанов (ЛПУ) и их композитов	42
2.4.1 Способ получения ЛПУ	42
2.4.2 Способ получения ПУ/слоистые гидроксиды композитов.....	43
2.5 Методы исследований и испытаний полученных материалов	43
2.5.1 Метод термогравиметрического анализа (ТГА).....	43
2.5.2 Метод масс-спектрометрии	44
2.5.3 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)	44
2.5.4 Метод рентгеновской порошковой дифрактометрии на синхротронном излучении ..	45
2.5.5 Распределение частиц по размерам	47

2.5.6	Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).....	47
2.5.7	Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия).....	48
2.5.8	Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).....	49
2.5.9	Мессбауэровская спектроскопия.....	49
2.5.10	Методы испытаний на огнестойкость ПУ и его композитов	50
2.5.11	Метод определения плотности ПУ и его композитов.....	50
2.5.12	Метод определения твердости ПУ и его композитов	51
2.5.13	Определение упруго-прочностных свойств ПУ и его композитов.....	51
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ		53
3.1	Синтез и исследование характеристик синтезированных СДГ	53
3.1.1	Синтез и исследование характеристик MgAl-СДГ.....	53
3.1.2	Синтез и исследование характеристик впервые синтезированной системы цинк-железо-галлий (ZFG-СТГ).....	56
3.1.3	Синтез и исследование характеристик новой системы магния-железа-галлия (MFG-СТГ)	59
3.2	Исследование полученных композитов на основе ПУ	63
3.2.1	Исследование огнестойкости полученных материалов на основе ПУ	63
3.2.2	Исследование механических свойств полученных материалов на основе ПУ	66
3.3	Исследование характеристик ПУ при введении СДГ	71
3.3.1	Исследование композитов методом рентгеноструктурного исследования	71
3.3.2	Исследование распределения частиц антипиренов в объеме композитов.....	72
3.3.3	Исследование композитов методами ИК- и КР-спектроскопии	72
3.4	Влияние размера частиц MFG-СТГ на огнестойкие и механические свойства полиуретановых композитов.....	73
3.5	Влияние облучения на механические и огнестойкие свойства ПУ и полиуретановых композитов	76
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		84
БЛАГОДАРНОСТИ		86
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		87
ПРИЛОЖЕНИЕ.....		102

Список сокращений и условных обозначений

- СДГ – слоистые двойные гидроксиды
MgAl-СДГ – MgAl-слоистые двойные гидроксиды
СТГ – слоистые тройные гидроксиды
MFG-СТГ – MgFeGa-слоистые тройные гидроксиды
ZFG-СТГ – ZnFeGa-слоистые тройные гидроксиды
ПУ – полиуретан
ЛПУ – литевой полиуретан
ППУ – пенополиуретан
ТГА – термогравиметрический анализ
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния
КИ – кислородный индекс
ЭП – электронные пучки
ПФАМ – полифосфат аммония
ФБ – фосфат бора
ОММ – органоглина монтмориллонита
МУНТ – мультислоистые углеродные нанотрубки
ТХМ – трихлормеламин
АЦ – ацетат целлюлозы
ПММА – полиметилметакрилат
ЭВА – этиленвинилацетат
ВЦ – борат цинка
ДОФ – диоктилфталат
ПБТ – полибутилентерефталат
ПВХ – поливинилхлорид
ПЭВП – полиэтилен высокой плотности
СДО – слоистые двойные оксиды
ПС – полистирол
ПП – полипропилен
ЭС – эпоксидные смолы
АПС – γ -аминопропилтриэтоксисилан

ГФА – гипофосфит алюминия

ТДИ – толуилендиизоцианат

ЯГР – ядерный гамма-резонанс (спектроскопия Мёссбауэра)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Полиуретан (ПУ) получил широкое применение во многих областях нашей жизни благодаря своей хорошей гибкости, высокой стойкости к истиранию и широкому диапазону рабочих температур (рабочая температура может варьироваться от низких температур до 100°C, в зависимости от его форм (жесткие пластмассы, пены или покрытия) и их применения) [1]. Однако, как и большинство полимеров, полиуретан обладает низкой пожаробезопасностью. Поэтому в полимеры добавляют различные добавки/антипирены для улучшения их огнестойкости.

Антипирены на основе галогенов используются наиболее широко из-за их высокой огнезащитной эффективности в небольших количествах и низкой стоимости. Однако при горении этих соединений выделяется много токсичных продуктов, поэтому их применение постепенно сокращалось или даже частично запрещалось в некоторых областях (авиация, автомобилестроение, судостроение и др.).

Антипирены на минеральной основе для полимеров, такие как тригидроксид алюминия и гидроксид магния, обладают ограниченной эффективностью. Для получения требуемых характеристик огнестойкости, в полимер необходимо вводить большое количество тригидроксида алюминия или гидроксида магния, что приводит к значительному увеличению массы и снижению механических свойств конечных изделий. Кроме того, тригидроксид алюминия и гидроксид магния начинают разлагаться примерно при 250°C, 350°C, соответственно, что ограничивает их применение полимерами, которые воспламеняются в других диапазонах температур (при аналогичных или более низких температурах). В последние годы для улучшения огнестойкости полиуретана были использованы различные «безопасные» неорганические антипирены, типичным представителем которых являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ).

СДГ становятся популярными благодаря их легкой доступности и гибкости адаптации их структур к конкретным потребностям. Чаще всего СДГ широко используются в качестве адсорбентов, прекурсоров катализаторов благодаря их химическому составу, уникальной слоистой структуре, регулируемому химическому составу и взаимозаменяемым межслойным анионам. В последнее десятилетие все большее внимание привлекает использование СДГ и их интеркалятов в качестве потенциально экологических антипиренов для полимерных композиционных материалов, которые могут обладать хорошими огнезащитными свойствами и дымоподавлением, поскольку в их слоистой структуре присутствуют молекулы воды и гидроксильные группы (ОН-).

СДГ, известные как гидротальцитовые соединения или анионная глина, хорошо известны как класс слоистых материалов с общей формулой $[(M^{II})_{1-x}(M^{III})_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$ [2]. Слои содержат двухвалентные M^{II} и трехвалентные M^{III} ионы металлов, а область между слоями занята уравнивающими заряд анионами A^{m-} и молекулами воды. Ионами двухвалентных металлов часто являются Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ...; ионами трехвалентных металлов обычно являются Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ... Анионы, такие как CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- ... в межслойных галереях, могут быть заменены. Кроме того, возможно получение структур СДГ, содержащих более одного двухвалентного и/или трехвалентного катиона. Такие вещества известны как слоистые тройные гидроксиды (СТГ).

В данной работе методом соосаждения были синтезированы MgAl-, MgFeGa- и ZnFeGa-СДГ, и их свойства были изучены методами рентгеновской дифракции, ТГА-ДСК. Кроме того, были изучены огнезащитные и механические свойства композитов СДГ/ПУ.

Для улучшения эксплуатационных характеристик огнезащитных полимеров, помимо использования добавок/антипиренов, при модификации полимерной матрицы также была использована технология электронно-лучевого облучения. Поэтому часть этой работы посвящена изучению влияния облучения электронным пучком ускорителя ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН) на огнестойкость и механические свойства полиуретана и его композитов. Эффекты модификации СДГ, ПУ и композита СДГ/ПУ были изучены методом рентгеновской дифракции, ИК- и КР-спектроскопии.

Степень разработанности темы исследования

Изменение катионов металлов и их соотношений в слоях СДГ может привести к созданию большого количества типов СДГ с различными свойствами. Вот почему в последние десятилетия наблюдается рост публикаций, связанных с синтезом и применением новых систем СДГ в качестве антипирена для различных типов полимеров. Следует также отметить, что для получения наилучших огнезащитных свойств различных полимеров требуются различные типы СДГ. До сих пор нет полного понимания процессов, в которых участвуют различные двухвалентные и трехвалентные металлы. Использование катионов с достаточно большой разницей в радиусах дает структуру, подобную каналам, что облегчает процесс диффузии молекул воды, расположенных между слоями во время термического разложения. Следовательно, этот механизм может привести к повышению эффективности антипирена. Кроме того, стоит обратить внимание на тот факт, что выбранные катионы должны иметь адекватные структуре радиусы, чтобы успешно получить структуру СДГ. Таким образом, в данной работе были синтезированы новые системы СТГ, содержащие Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} . Кроме того, Fe_2O_3 , который является продуктом разложения $Fe(OH)_3$, действует как

стабилизатор защитного слоя на поверхности материалов во время горения при пожаре [3]. Присутствие соединения, содержащего галлий, улучшило не только огнезащитные свойства смолы, но и химическую стойкость [4]. Поэтому в данной работе были выбраны Fe^{3+} и Ga^{3+} . Полиуретан и его композиты с СДГ были изготовлены методом горячего отверждения. Образцы СДГ были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа, методом дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектропии. Были изучены огнезащитные и механические свойства ПУ и композитов СДГ/ПУ.

Цель работы – увеличение эффективности работы «безопасных» антипиренов на основе слоистых гидроксидов за счет оптимизации их состава. Синтез новых тройных гидроксидов как эффективных антипиренов для создания композитов на основе литьевого полиуретана, содержащих частицы MgAl-, MgFeGa- и ZnFeGa-слоистых гидроксидов в качестве антипирена; изучение влияния введения частиц слоистых гидроксидов различного состава на свойства композитов полиуретан/слоистые гидроксиды; изучение влияния облучения электронным пучком на характеристики слоистых гидроксидов, полиуретана и композитов на основе полиуретана.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- ✓ синтезировать MgAl-, MgFeGa- и ZnFeGa (впервые) - слоистые гидроксиды с разными соотношениями катионов металлов и исследовать их свойства;
- ✓ изготовить композиты полиуретан/слоистые гидроксиды металлов (разных типов) и исследовать их огнестойкие и механические характеристики;
- ✓ исследовать влияние размера частиц слоистых гидроксидов на огнестойкие и механические свойства композитов на основе полиуретана;
- ✓ исследовать влияние облучения электронным пучком на огнестойкие и механические свойства полиуретана и композитов на его основе.

Научная новизна

1. Установлено, что при соотношении $Mg^{2+}:Al^{3+} = 2:1$ наблюдаются наиболее сильные эндотермические эффекты при термическом разложении СДГ, что является ярким проявлением свойств антипирена.
2. Впервые синтезированы MgFeGa- и ZnFeGa-слоистые тройные гидроксиды (СТГ) с постоянным молярным соотношением катионов $M^{II+}:M^{III+} = (2:1)$ и варьируемыми соотношениями $[Fe^{3+}:Ga^{3+}]$: [0.8:0.2], [0.67:0.33] и [0.5:0.5] методом соосаждения. Установлено, что ZFG-СТГ с соотношением 2:[0.5:0.5] и MFG-СТГ с соотношением

2:[0.67:0.33] демонстрируют максимальные эндотермические эффекты при термическом разложении, поэтому они являются наиболее перспективными антипиренами для композитов на основе ПУ.

3. Использование в разработанных композитах слоистых гидроксидов металлов в количестве 1, 3 и 5 масс. % приводит к уменьшению величины потери массы при горении до 48.3 % и к улучшению механических свойств (увеличению предела прочности при растяжении на 24.8 – 34.8 %, модуля Юнга на 40.1 – 55.8 % и твердости на 4 – 5 ед.) по сравнению с чистым ПУ.
4. Слоистые гидроксиды, содержащие в составе цинк, обладают низкими показателями огнестойкости по сравнению с гидроксидами, содержащими магний, по причине разной термической стабильности.
5. Установлено, что включение частиц MFG-СТГ размером 3.5 мкм приводит к большему увеличению огнестойких и механических свойств композитов по сравнению с образцами с введенными частицами MFG-СТГ размером 0.06 мкм.
6. Установлено, что модификация облучением электронным пучком чистого полиуретана при 100 кГр приводит к уменьшению на 15.3 % потери массы образцов при горении и к увеличению предела прочности при растяжении на 27.1 % и твердости – на 4 ед.

Теоретическая и практическая значимость

Разработаны составы композитов на основе литьевого полиуретана, которые содержат частицы разных типов слоистых гидроксидов, обладающие повышенными огнестойкими и механическими свойствами. Эти композиты могут быть применены как негорючий материал в авиастроении и автомобилестроении.

Исследовано влияние размера частиц слоистых гидроксидов на огнестойкие и механические свойства композитов на основе литьевого полиуретана.

Определено влияние облучения электронным пучком на огнестойкие и механические свойства исходного ПУ и полиуретановых композитов, содержащих частицы слоистых гидроксидов.

Полученные результаты могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов с улучшенной огнестойкостью и улучшенными механическими свойствами.

Методология и методы исследования

Данное исследование включало этапы получения различных типов слоистых гидроксидов и композиционных материалов, всестороннее изучение их свойств, изучение того, как

добавление частиц слоистого гидроксида и облучение электронным пучком влияют на структуру и свойства полиуретана и/или полиуретановых композитов. Синтез слоистых двойных/тройных гидроксидов осуществлялся методом соосаждения. Для достижения цели и задач данной работы был использован широкий спектр методов исследования, в том числе: метод рентгеновской порошковой дифрактометрии; термогравиметрический анализ; дифференциальная сканирующая калориметрия; сканирующая электронная микроскопия; инфракрасная спектроскопия; рамановская спектроскопия; метод определения распределения частиц по размерам; испытание на огнестойкость образцов полиуретана и его композитов проводили в соответствии с ГОСТ 27484-87; испытания механических свойств образцов полиуретана и его композитов проводили в соответствии с ГОСТ: определяли твердость согласно ГОСТ 263-75, плотность – ГОСТ 15139-69, модуль Юнга и предел прочности при растяжении – ГОСТ 11721-78.

Положения, выносимые на защиту

1. Синтезированы новые неорганические антипирены – тройные гидроксиды $[Zn_{1-x}(Fe,Ga)_x(OH)_2]^{x+} \cdot (CO_3^{2-})_{x/2} \cdot nH_2O$ и $[Mg_{1-x}(Fe,Ga)_x(OH)_2]^{x+} \cdot (CO_3^{2-})_{x/2} \cdot nH_2O$. Получены данные об их кристаллической структуре методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии Мёссбауэра.
2. При соотношении $Mg^{2+}:Al^{3+} = 2:1$ в MgAl-СДГ наблюдается максимальный эндотермический эффект при термическом разложении MgAl-СДГ, что свидетельствует о его наибольшей эффективности как антипирена по сравнению с другими составами MgAl-СДГ.
3. Применение слоистых гидроксидов способствует улучшению огнестойкости полиуретана за счет уменьшения величины потери массы на 35.7 – 48.3 % по сравнению с исходным полиуретаном при воздействии открытого игольчатого пламени. Наблюдается также улучшение механических свойств образцов: увеличение предела прочности при растяжении на 24.8 – 34.8 %; увеличение модуля Юнга на 40.1 – 55.8 %; увеличение твердости (по Шору А) на 4 – 5 ед.
4. Слоистые гидроксиды, содержащие в составе цинк, обладают худшими показателями огнестойкости по сравнению с гидроксидами, содержащими магний, из-за более низкой термической стабильности.
5. Применение частиц слоистых гидроксидов размером 3.5 мкм приводит к более высоким огнестойким и механическим характеристикам композитов по сравнению с использованием частиц размером 0.06 мкм.

- б. Модификация полиуретана облучением электронным пучком дозой 100 кГр приводит к улучшению его и огнестойких, и механических свойств: потеря массы образцов при горении уменьшается на 15.3 %, предел прочности при растяжении увеличивается на 27.1 %, твердость – на 4 ед.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью результатов, соответствием результатов, полученных с помощью различных методов, применением статистической обработки данных, сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими представлениями и литературными данными международных исследований в данной области. В процессе исследования использовалось современное аналитическое оборудование.

Апробация работы

Материалы работы были представлены на международных и российских научных конференциях. Основные результаты исследований были доложены на следующих конференциях: The International Conference “Synchrotron and Free electron laser Radiation”: generation and application” (SFR-2020, Новосибирск); V Всероссийская научная конференция с международным участием “Энерго- и ресурсо-эффективность малоэтажных жилых зданий (Новосибирск, 2022); The International Conference “Synchrotron and Free electron laser Radiation”: generation and application” (SFR-2022, Новосибирск); VI International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies (Новосибирск, 2022); I Сибирская научно-практическая молодежная конференция с международным участием (СибНМК-2023, Новосибирск).

Личный вклад автора

Приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при его активном участии. Автор провел детальный анализ литературы по тематике слоистых двойных гидроксидов в качестве антипиренов для полимерных композиционных материалов, а также литературы о влиянии облучения на огнестойкие и механические свойства этих композитов. Автор принимал непосредственное участие в выполнении экспериментов (синтез и обработка СДГ/СТГ, изготовление и подготовка образцов полиуретана и его композитов для испытаний, определение плотности полимерных материалов, обработка данных рентгенофазового анализа, измерение плотности и твердости полученных композиционных материалов), анализе и интерпретации результатов.

Записи рентгенограмм выполнены группой рентгеноструктурных исследований ИХТТМ СО РАН. Определение ТГА/ДСК/МС выполнено к.х.н. Герасимовым К.Б. (ИХТТМ СО РАН). Эксперименты по облучению образцов выполнены к.х.н. Михайленко М.А. (ИХТТМ СО РАН). Получение ИК- и КР-спектров образцов выполнено д.ф.-м.н. Просановым И.Ю. (ИХТТМ СО РАН). Определение распределения частиц по размерам выполнено Воробьёвым А.М. (ИХТТМ СО РАН). Получение карт распределения химических элементов методом СЭМ-EDX проведено автором совместно с к.х.н. Михайленко М.А. (ИХТТМ СО РАН). Получение Мессбауэровских спектров выполнено Петровым С.А. (ИХТТМ СО РАН). Проведение испытаний на разрыв материалов выполнено группой химического материаловедения (ИХТТМ СО РАН). Проведение испытаний на огнестойкость материалов выполнено автором совместно с Фадиной А.А. (ИХТТМ СО РАН). Планирование экспериментов проводилось совместно с руководителем д.х.н. Толочко Б.П. и другими сотрудниками ИХТТМ СО РАН (к.т.н. Горбуновым Ф.К., к.х.н. Михайленко М.А., Фадиной А.А.).

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Огнестойкие композиционные материалы и антипирены

Благодаря выдающимся свойствам и простоте обработки полимерные материалы используются во многих областях применения: от одежды до мебели, электроники, транспорта, строительства, проводов, кабелей и т.д. Однако одна из наиболее важных проблем заключается в том, что большинство полимеров и полимерных материалов являются органическими и, следовательно, горючими продуктами. Поэтому улучшение огнестойких свойств полимерных материалов является необходимым. И решение этой проблемы – это использование в качестве добавок *замедлителей горения, или антипиренов.*

Антипирены могут быть добавлены к определенным материалам для соответствия необходимым стандартам пожарной безопасности. Роль антипирена заключается в том, чтобы полимерная композиция стала менее легковоспламеняющейся за счет вмешательства в химию и/или физику процесса горения. В большинстве случаев использование антипиренов для снижения горючести полимера (наряду со снижением образования дыма или токсичных паров) составляет важную часть производства пластмассовых материалов.

Использование антипиренов приводит к удлинению времени и увеличению значения температур зажигания материалов, замедлению распространения пламени в случае возникновения пожара.

1.1.1 Классификация антипиренов

Известно большое число различных типов антипиренов, которые можно классифицировать по разным признакам.

По механизму взаимодействия с полимерами существует два типа антипиренов: 1 – антипирены, используемые в качестве добавок, которые механически смешивают с полимером в процессе получения композитов; 2 – реактивные антипирены, которые вступают в химическое взаимодействие с полимером во время синтеза или образуют химическую модификацию с преполимером. Антипирены первого типа не реагируют с полимером на стадии смешения, в то время как реактивные антипирены вводятся в полимерные цепи. Поэтому реактивные антипирены могут быть более гомогенно и хорошо диспергированы в композитах, и, кроме того, они необходимы в более низких количествах для достижения желаемого уровня огнестойкости по сравнению с антипиренами первого типа. Несмотря на эти достоинства реактивных антипиренов, широко используются именно антипирены в качестве добавок благодаря своей более низкой цене и более широкой применимости (т.е. они могут применяться для разных полимеров, в то время как один вид реактивного антипирена обычно используется

только для одного определенного типа полимера, а для другого типа полимера значения уже не имеет) [5].

Наиболее распространенная классификация антипиренов – это классификация по химическому составу антипиренов. В таблице 1 показаны основные виды антипиренов в зависимости от состава [5].

Таблица 1 – Сравнение преимуществ и недостатков некоторых видов огнестойких добавок [5]

№	Вид антипиренов	Преимущества	Недостатки
1	Антипирены на основе галогенов	низкая цена; эффективен в низких дозах.	выбросы токсичных веществ
2	Антипирены на основе фосфора	низкая летучесть; часто эффективен в низких дозах.	выбросы токсичных веществ
3	Антипирены на основе азота	высокая эффективность в полиамидах; в некоторых полимерах сильный P/N синергетический эффект.	выбросы токсичных веществ
4	Антипирены на основе минералов (Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂ , каолин,...)	нетоксичность; низкая цена; отсутствие запаха; эндотермические реакции разложения.	эффективен в высоких дозах, что приводит к плохим механическим свойствам материалов

Кроме того, в качестве антипиренов применяются такие вещества, как расширяющийся графит, бор- и сурьма-содержащие соединения, наночастицы соединений металлов.

В качестве бор-содержащего антипирена хорошо известны бораты цинка, которые широко применяются для поливинилхлорида. Бораты цинка – сочетание оксида цинка и бората, выражаемое общей формулой $xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ [5] [6], среди которых наиболее часто используются $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ [7], $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ [8] и $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ [9].

Наиболее же важный сегмент на рынке антипиренов представляют гидроксиды металлов (гидроксид магния [10] [11] [12] [13], гидроксид алюминия [12] [14] [15] [16] [17] [18]), в Европе в 2007 году на их долю приходилось около 54 % от общего количества используемых антипиренов [5].

1.1.2 Горение полимеров

Из-за своей химической структуры полимеры обычно легко воспламеняются. При воздействии достаточного количества тепла они разлагаются (пиролизуются) с образованием горючих газов, которые смешиваются с кислородом окружающего воздуха, образуя горючую

смесь. При сгорании выделяется тепло, часть которого передается субстрату, способствуя дальнейшему разложению.

Развитию пожара способствуют три элемента: *топливо* (в данном случае это горючие летучие вещества – продукты термической и термоокислительной деструкции полимеров, происходящей при воздействии на них высокотемпературных тепловых потоков, – алканы, водород, CO...), *тепло* (из внешнего источника зажигания или экзотермического окислительного разложения топлива) и *кислород* (обычно из воздуха). Цикл горения полимерных композитов схематично показан на рисунке 1.



Рисунок 1 – Цикл горения полимерных материалов

Нагревание полимеров вызывает пиролиз материала. В результате этого процесса выделяются легковоспламеняющиеся вещества. Состав и количество полимерного топлива зависят от состава субстрата и температуры процесса пиролиза. Топливо начинает гореть в присутствии атмосферного кислорода и источника зажигания. Данный процесс выделяет не только газы и частицы (дым, сажу) в окружающую среду, но и тепло. Из-за образующегося тепла, в принципе, цикл горения может продолжаться до тех пор, пока все горючие материалы не сгорят [5].

Процесс горения полимеров является сложным, в результате этого образуются высоко реакционноспособные свободные радикалы (H^\bullet , OH^\bullet), что приводит к распространению пламени, поэтому горение также является свободно-радикальной реакцией. Свободные радикалы играют важную роль в механизме горения.

Свободные радикалы соединяются с кислородом воздуха по схеме [19], описываемой реакциями:



Основная экзотермическая реакция, которая даёт большую часть энергии для поддержания пламени, это:



H^\bullet радикалы, образующиеся в реакциях (1.2) и (1.3), возвращаются в реакцию (1.1), в результате реакция горения происходит как “цепная реакция”, которая продолжается до тех пор, пока достаточно количество кислорода. Выделяемое тепло из экзотермической реакции повышает температуру в зоне горения пламени, что ускоряет скорость разложения материала [19].

Показателями для оценки эффективности огнезащиты полимерных материалов 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 (*понятие о кислородном индексе изложено в приложении*), скорость выделения тепла, степень потеря массы, температурный индекс (например, $t_5\%$, $t_{10\%}$, $t_{50\%}$ - температура, при которой образец теряет 5 %, 10 %, 50 % своей массы, соответственно) и т.д. Температурный индекс определен методом ТГА.

1.1.3 Принцип работы антипиренов

Принцип работы антипиренов основан на нарушении цикла горения полимерных материалов (рисунок 1), который состоит из трех элементов: топлива, тепла и кислорода.

Работа антипиренов различных систем может быть сведена к режиму их воздействия на газовую фазу (верхнюю часть горящего материала) и/или на конденсированную фазу (внутри материала и на поверхности материала).

Основными механизмами действия антипиренов по предотвращению горения являются следующие:

- Реакция разложения антипирена является эндотермической, что охлаждает субстрат до температуры, ниже необходимой для поддержания горения;
- Образование негорючих газов (H_2O , CO_2) в результате разложения антипирена, что уменьшает концентрацию кислорода на поверхности горящего полимера;
- Формирование из продуктов реакций на поверхности материала защитного слоя, который играет роль физического изолирующего барьера между газовой и конденсированной фазами, что уменьшает количество тепла, передаваемого полимеру, препятствует диффузии кислорода в зону разложения и предотвращает выделение летучих горючих газов, образующихся при разложении полимера;
- Ингибирование реакций окисления, протекающих в газовой фазе, за счет захвата появляющихся активных свободных радикалов (H^\bullet , OH^\bullet), которые высвобождаются при деструкции полимера.

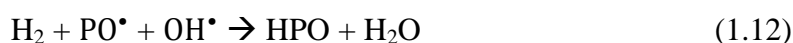
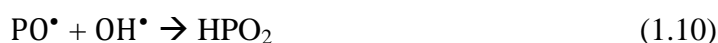
Все типы антипиренов характеризуются одним (или несколькими) из четырех вышеперечисленных механизмов действия [5].

Принцип работы галогеносодержащих антипиренов (MX, где X – это атом галогена, M – остальная часть молекулы антипирена) можно описать следующими процессами: при горении MX разлагается по реакции (1.4) (в присутствии H в составе MX) или по реакции (1.5) (в отсутствие H в составе MX). Н•, ОН•, выделяющиеся при разложении полимера, улавливаются галогеноводородами (HX), образующимися в результате реакций (1.4) и (1.6), что приводит к уменьшению количества образующихся свободных радикалов в результате деструкции полимера. Захват свободных радикалов описан в реакциях (1.7) и (1.8).



Считается, что помимо захвата свободных радикалов, галогеносодержащие антипирены снижают тепловыделение от горения газов, которые образуются в результате разложения полимера, тем самым предотвращая дальнейшее термическое разложение.

Фосфорсодержащие антипирены могут быть неорганическими или органическими. Их огнезащитный механизм зависит от типа соединения фосфора, химической структуры полимера и условий воздействия огня. Помимо замедления развития горения в конденсированной фазе добавки на основе фосфора могут эффективно работать в газовой фазе, проявляя свойства ловушки свободных радикалов за счет присутствия радикалов PO•. Газофазное действие антипиренов этого типа можно описать следующими реакциями:



Стоит заметить, что кислоты, образующиеся в результате разложения фосфорсодержащих антипиренов, могут привести к увеличению коррозии композиционных материалов.

Механизм действия меламина как представителя азотосодержащих антипиренов можно описать следующими процессами: при температуре около 350°C меламина сублимируется (плавится с испарением), поглощая тепло и снижая тем самым температуру на поверхности

полимера под воздействием огня. При высокой температуре меламина разлагается с выделением аммиака, который разбавляет кислород и горючие газы.

Как упоминалось выше (пункт 1.1.1), на сегодняшний день для повышения огнестойкости современных полимерных материалов широко используются в качестве антипиренов *гидроксиды металлов*. Механизм их действия при горении описывается следующими процессами: во время пожара гидроксиды металлов превращаются в оксиды металлов и молекулы воды. Образованные молекулы воды разбавляют концентрацию кислорода и легковоспламеняющихся газов вокруг материала, что уменьшает интенсивность пламени. Более того, реакция разложения гидроксидов металлов является эндотермической, что приводит к отводу тепла от пламени. Оксиды металлов формируют на поверхности полимерной матрицы защитный слой, который лимитирует и предотвращает дальнейшее горение [5].

Было подтверждено, что гидроксид алюминия имеет значительное влияние на выделение токсичных продуктов при термодеструкции каучука [20]. Введение в полимерную матрицу 10, 20, и 30 масс. % гидроксида алюминия понизило количество выделяемого толуиленизоцианата со 150 мг/г (у чистого полимера) до 100, 40, и 20 мг/г, соответственно.

Огнезащитное действие бората цинка в поливинилхлориде описано авторами работы [8]. Было показано, что борат цинка обладает физическим и химическим огнезащитными эффектами, проявляющимися в конденсированной и газовой фазах. Борат цинка химически взаимодействует с продуктами разложения поливинилхлорида, при этом образуются хлористый цинк и гидроксихлорид цинка. $ZnCl_2$ оказывает двойной эффект в конденсированной фазе, ускоряя образование полукокса и поглощая радикалы. B_2O_3 стабилизирует полукокс. Эндотермическое разложение бората цинка приводит к теплоотводу в конденсированной фазе. Выделившаяся вода способствует разбавлению топлива в газовой фазе.

Наилучший огнезащитный эффект может быть достигнут при использовании нескольких различных видов антипиренов [21] [22] [23] [24] [25].

Синергический эффект повышения огнестойкости полимерных композитов обнаружен при совместном введении в полимерную систему ПУ полифосфата аммония (ПФАМ) и фосфата бора (ФБ) [26]. Установлено, что введение 17.5 масс. % ПФАМ в ПУ приводит к снижению скорости теплового выделения на 62.4 % и повышению КИ на 16 % по сравнению с ПУ-0 (ПУ без антипирена). В то же время замена 2 масс. % ПФАМ на ФБ (т.е. 15.5 % ПФАМ и 2 % ФБ) позволяет повысить КИ на 20.4 % и понизить скорость теплового выделения на 73.2 %.

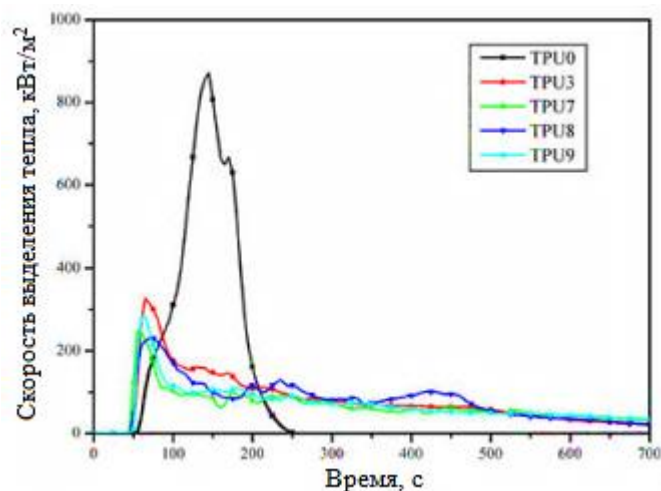
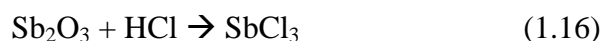


Рисунок 2 – Кривые скорости выделения тепла ПУ и их композитов (ТПУ 3 = ПУ/17.5 % ПФАМ; ТПУ 8 = ПУ/15.5 % ПФАМ + 2 % ФБ) [26]

Sidra Faryal и сотрудники [27] провели исследование синергического эффекта влияния триоксида сурьмы (Sb_2O_3) и органоглины монтмориллонита (ОММ) на огнезащитные свойства композитов на основе ПУ. Показано, что при содержании 3 масс. % Sb_2O_3 КИ увеличился с 19 % (у ПУ-0) до 21 %. Синергический эффект ОММ на огнестойкость композитов ПУ/ Sb_2O_3 был отмечен при использовании 3 % Sb_2O_3 и 0.5 % ОММ, что дало максимальное значение КИ (29 %). По мнению авторов, синергетический эффект ОММ на повышение огнестойкости ПУ/ Sb_2O_3 композитов – это воздействие на конденсированную фазу, при которой ОММ образует при горении теплоизолирующий слой углеродистых остатков, экранирующий тепло и замедляющий горение полимерного материала.

Авторы работы [28] исследовали синергетический эффект влияния оксида сурьмы (Sb_2O_3), мультислоистых углеродных нанотрубок (МУНТ) и трихлормеламин (ТХМ) на огнестойкость и термическую стабильность ацетата целлюлозы (АЦ). Показано, что к повышению огнестойкости и термической стабильности композитов приводит синергетический эффект между Sb_2O_3 и ТХМ, механизм которого описывается следующими процессами: Sb_2O_3 реагирует с HCl (образование которой описывается реакциями 1.4, 1.5 и 1.6) в конденсированной фазе с образованием $SbCl_3$ (реакция 1.16). $SbCl_3$ захватывает H^\bullet радикалы и постепенно превращается в металлическую сурьму, которая может дополнительно взаимодействовать с OH^\bullet радикалами по реакции (1.20).





Результаты термического анализа показывают, что термическое разложение композитов смещается в сторону более высоких температур, также снижается скорость потери массы по сравнению с немодифицированным АЦ.

В статье [29] МУНТ в качестве синергиста вводили в композиты полиметилметакрилат (ПММА)/оксалат цинка для повышения огнестойкости. Было обнаружено, что добавление 8 масс. % оксалата цинка в ПММА приводит к уменьшению скорости теплового выделения на 8.2 % и повышению КИ с 18.0 до 19.7 %. В то же время введение в этот композит ПММА/оксалат только 0.5 % МУНТ позволяет понизить скорости теплового выделения на 31.1 % и повысить КИ до 20.3 %.

1.2 Радиационная химия в производстве огнезащитных материалов

Промышленное применение радиационной химии уже оказало глубокое и повсеместное влияние на наш образ жизни. Радиационная обработка представляет собой поглощение огромных доз энергии от источников излучения веществами с целью благотворной модификации последних каким-либо образом (модификация полимера путем сшивания или расщепления, стерилизация биомедицинских материалов, отверждение покрытий, радиационное разложение промышленных стоков или уничтожение патогенов в осадке сточных вод и т.д.) или использование этих источников энергии для синтеза нового вещества. Таким образом, радиационная обработка является по существу промышленным применением радиационной химии.

1.2.1 Источники излучения в настоящее время

Два основных промышленных источника ионизирующего излучения – это изотопные источники и ускорители электронов. Существует более 1300 изотопов, которые в принципе можно использовать в качестве источников излучений. Однако если ограничиться лишь изотопами с достаточно длительными периодами полураспада, которые находятся при комнатной температуре в твердом агрегатном состоянии, практически доступны и умеренны по цене, то наиболее распространенными изотопными источниками являются кобальт-60 (^{60}Co) и цезий-137 (^{137}Cs) [30].

- ✓ Характеристики изотопа кобальта-60
 - Удельная мощность (удельное энерговыделение), Вт/г: 17.4;
 - Период полураспада, год: 5.3;
 - Вид излучения (основной): γ , β
- ✓ Характеристики изотопа цезия-137

- Удельная мощность (удельное энерговыделение), Вт/г: 0.42;
- Период полураспада, год: 30;
- Вид излучения (основной): γ , β

Ускорители состоят из ускорительных трубок и источников высокого напряжения [30]. Линейный ускоритель электронного пучка можно использовать в диапазоне 4-10 МэВ. Типичную ускорительную установку можно сравнить с промышленной конструкцией облучателя на основе кобальта-60 и цезия-137.

Сравнение этих двух популярных источников излучений, их преимущества, недостатки и области применения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнение двух источников излучений [31]

Источники излучений	Преимущества	Недостатки	Область применения
Изотопные источники	<p>Высокое проникновение → возможность обработки материалов с большим толщиной;</p> <p>Простота;</p> <p>Надежность;</p> <p>Более скромное энергопотребление.</p>	<p>+ Взаимодействие во все направления, хотя эти направления нет продукций → невысокая эффективность использования энергии;</p> <p>+ Меньшая производительность;</p> <p>+ Долгое время обработки (несколько часов);</p> <p>+ Необходимость регулярной (и весьма дорогой) перезарядки источника вследствие падения активности излучающих элементов и риск радиационных аварий в случае нештатных ситуаций, которые обычно возникают во время перезарядки источника, в процессе транспортировки активных элементов к источнику или к местам переработки отработанных элементов;</p> <p>+ Сложность конвейера, транспортирующего обрабатываемые изделия.</p>	<p>Хранение пищевых продуктов (овощей, зерна...).</p>
Ускорители	<p>Высокая мощность;</p> <p>Большая мощность дозы (быстрое время обработки (несколько секунд), высокая производительность, снижение стоимости,</p>	<p>Невысокое проникновение.</p>	<p>Сшивка изоляторов кабелей;</p> <p>Производство термоусаживаемых</p>

	<p>сохранение энергии);</p> <p>Взаимодействие в определенное, нужное направление (высокая эффективность использования энергии);</p> <p>Более эффективные и экологически чистые технологии.</p>		<p>плёнок и трубок;</p> <p>Отверждение поверхностных покрытий...</p>
--	--	--	--

1.2.2 Промышленные применения радиационной обработки для улучшения огнестойкости материалов

Радиационная обработка – это воздействие на материалы высокой энергии излучения (ионизирующего излучения) с целью изменения их физических, химических, термических или даже биологических характеристик для улучшения их свойств или уменьшения их воздействия на окружающую среду.

Прохождение ионизирующего излучения через вещество сопровождается передачей веществу энергии излучения, в результате чего происходит ионизация и электронное возбуждение его молекул. Ускоренные электроны, β -частицы, дейтроны, α -частицы, протоны и другое корпускулярное излучение производят ионизацию и возбуждение непосредственно или через выбитые электроны.

Для промышленного внедрения в 40-х и 50-х годах было использовано радиационное сшивание полимеров для увеличения их термостойкости и придания усадочных свойств при нагреве. В 1954 г. облученный полиэтилен ввела в употребление компания Дженерал Электрик. Позднее для аэрокосмической промышленности был разработан другой продукт на основе полиэтилена для кабелей и проводов [30].

Воздействие ионизирующего излучения на полимерные материалы может привести к сшиванию (образованию поперечных межмолекулярных связей), деструкции (разрыву связей в цепи, газовыделению, изменению ненасыщенности (исчезновению и образованию двойных углерод-углеродных связей различного типа) и др.) [32].

В таблице 3 приведены результаты некоторых исследований о влиянии облучения на огнестойкие, термические и механические свойства разных полимерных композиционных материалов.

Таблица 3 – Влияние облучения на огнестойкие, термические и механические свойства полимерных композитов

Основная система композита	Источник облучения (при рассмотренной дозе, кГр)	Огнестойкие свойства		Термические свойства (ТГА)		Механическое свойство	Литература
		Уменьшение пика скорости выделения тепла (кВт/м ²) по сравнению с чистым полимером, %	КИ, %	$\Delta t_{20\%}$, °С	Остаток, масс. %		
ЭВА/Mg(OH) ₂ -ВЦ-Bi ₂ O ₃	Ускоритель (175 кГр)	-	с 25.2 до 29.8	-	-	139	[33]
ЭВА/Al(OH) ₃	Ускоритель (152 кГр)	33	-	-	-	30.8	[15]
ПЭВП/ЭВА	Ускоритель (150 кГр)	-	* неизм.	-	-	26.7	[10]
ПЭВП/ЭВА/Mg(OH) ₂		-	с 31.0 до 42.5	-	-	25	
ПВХ/ДОФ/Al(OH) ₃	Изотоп ⁶⁰ Co (120 кГр)	-	с 36 до 39	-	-	30.8	[16]
ПБТ	Ускоритель (400 кГр)	-	-	-	с 0 до 10	30	[34]
ПУ	Изотоп ⁶⁰ Co (50 кГр)	-	-	+ 17	-	-	[35]
	100 кГр	-	-	+ 9	-	-	
	150 кГр	-	-	+ 4	-	-	

где:

- ЭВА, ВЦ, ПЭВП, ДОФ, ПВХ, ПБТ, ПУ – это этиленвинилацетат, борат цинка, полиэтилен высокой плотности, диоктилфталат, поливинилхлорид, полибутилентерефталат, полиуретан, соответственно;
- * неизм.: неизменный;
- $\Delta t_{20\%}$: изменение температуры, при которой композит теряет 20 % своей массы (“+”, “-”: увеличение, уменьшение температуры по сравнению с чистым полимером).

1.3 Слоистые двойные гидроксиды (СДГ)

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) являются классом слоистых материалов, принадлежащих к группе гидроталькито-подобных соединений. Структура СДГ может быть описана на основе укладки заряженных брусито-подобных слоев, состоящих из иона двухвалентного металла M^{II+} , октаэдрически координированного с шестью гидроксильными группами OH , в которых часть двухвалентных катионов замещены трехвалентными ионами M^{III+} . Такая замена приводит к образованию положительно заряженных слоев, суммарный заряд которых компенсируется для поддержания общей электронейтральности присутствием обменных анионов (A^{m-}) и молекулами воды между слоями [36].

Общая химическая формула СДГ описывается как $[(M^{II+})_{1-x}(M^{III+})_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$. Слои содержат ионы M^{II+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ...) и M^{III+} (Al^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Ga^{3+} ...), межслоевая область занята уравнивающими заряд анионами A^{m-} (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ...) и n молекулами воды, молярное соотношение $x = M^{III+}/(M^{II+}+M^{III+})$ [36]. Кроме известных СДГ, состоящих из двух- и трехвалентных катионов металлов, также обнаружены одно- и четырехвалентные катионы, которые включены в брусито-подобный слой. В качестве одновалентного катиона выступает Li^+ в системе $LiAl$ -СДГ [37] [38]. Авторы работы [38] успешно получили систему слоистых гидроксидов, которая содержит Ti^{4+} для фотокаталитического восстановления CO_2 до CH_4 . Saber O. и Tagaya H. [39] успешно вводили V^{4+} в брусито-подобный слой, создавая систему $Co^{2+}V^{4+}$ -СДГ.

Кроме того, возможно получение структуры СДГ, которая содержит более одного двухвалентного катиона и/или трехвалентного – это слоистые тройные гидроксиды (СТГ) [38] [40] [41] [42] [43] [44].

Согласно работе [45], катионы металлов, входящие в состав СДГ, должны иметь ионный радиус в пределах от 0.50 до 0.74 Å; однако в некоторых исследованиях сообщалось об успешном синтезе СДГ или СТГ с катионами металлов, которые имеют большие радиусы, такие как Ca^{2+} [40], La^{3+} [41], Eu^{3+} [42].

Наиболее известные СДГ в природе – это $MgAl$ -минералы с соотношением $Mg:Al = 2:1$. $MgAl$ -минерал с соотношением $Mg:Al = 3:1$ ($[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$) стал известен только с 1842 года, в то время как $MgAl$ -минерал с соотношением $Mg:Al = 2:1$ ($[Mg_4Al_2(OH)_{12}]CO_3 \cdot 3H_2O$) также достаточно долго назывался гидроталькитом/манассеитом [46]. Поэтому, большинство исследовательских работ о слоистых двойных гидроксидов применяют соотношение $M^{II+}:M^{III+} = 2:1$ [47] [42] [48] [49].

СДГ характеризуются открытой структурой, подходящей для процессов физико-химической интеркаляции и адсорбции с большим разнообразием молекул [50] [51] [52].

Действительно, изменение видов катионов металлов, их соотношений, а также межслоевых анионов приводит к образованию большого количества разных типов СДГ с различными свойствами, поэтому СДГ и их интеркаляты нашли широкое применение в качестве адсорбентов [43] [53] [54] [55] [56], катализаторов [44] [57] [58] [59] [60], в медицине [36] [43] [61] [62], в качестве электрода для батарей [63], суперконденсатора [64] и антипирена для полимерных композитов [41] [42] [50] [51] [17] [65] [18] [66] [67] (эта тема обсуждается подробно далее в пункте 1.3.2).

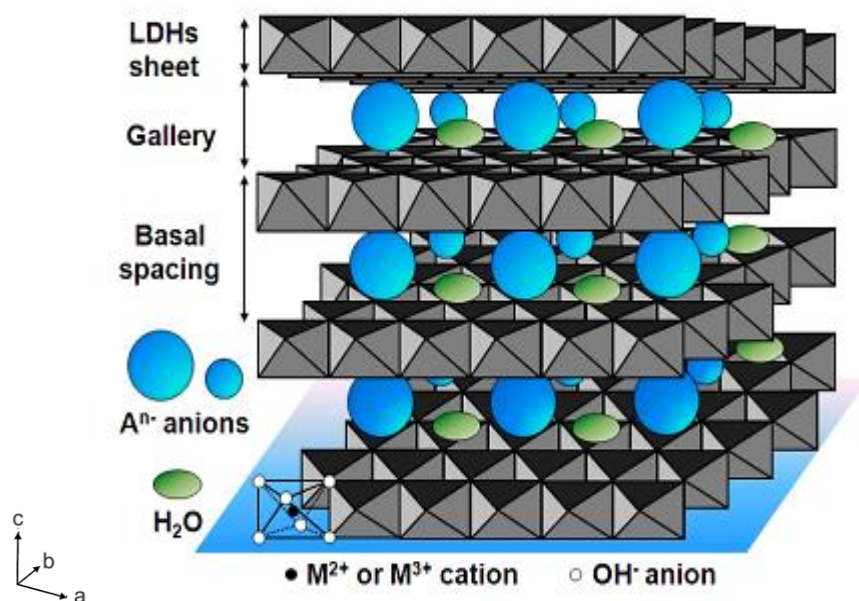


Рисунок 3 – Структура СДГ [36]

1.3.1 Получение СДГ и их интеркалятов

СДГ с индивидуальными физическими и химическими свойствами, подходящими для многих применений, можно синтезировать в лабораторных и промышленных масштабах простыми и недорогими методами. Различные пути синтеза приводят к существенным изменениям структурных особенностей и физических свойств СДГ.

1. Метод соосаждения

Метод соосаждения основан на получении СДГ путем постепенного добавления раствора основания в растворы смеси солей M^{II+} и M^{III+} до подходящего значения pH, которое поддерживается постоянным в процессе синтеза. Найдено, что значение pH для одновременного соосаждения гидроксидов металлов в составе СДГ находится в диапазоне 8 – 10. Для улучшения кристалличности полученных СДГ часто требуются последующие процессы старения при повышенных температурах или гидротермальная обработка [68].

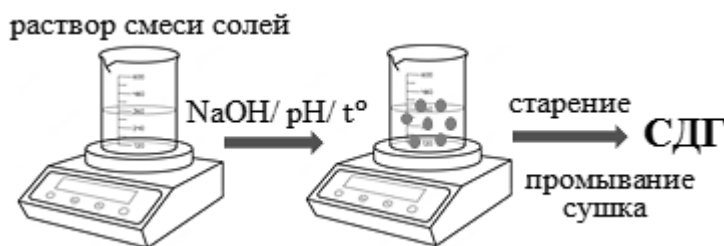


Рисунок 4 – Синтез СДГ методом соосаждения

2. Метод гидролиза мочевины

Высококристаллические СДГ могут быть получены методом гидролиза мочевины. В этом методе смесь растворов солей металлов и мочевины нагревают до 90-120°C для начала реакции гидролиза и выдерживают в гидротермальном тefлоновом автоклаве. Время реакции варьирует от 18 до 96 часов [68] [69].

Механизм гидролиза мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ описывается двумя стадиями [70]:



Скорость гидролиза зависит от температуры. Константа скорости может увеличиваться примерно в 200 раз при повышении температуры от 60 до 100°C. Процесс гидролиза дает pH \approx 9, что подходит для осаждения большого количества гидроксидов металлов.

3. Золь-гель метод

Синтез СДГ также проводится золь-гель способом. Алкоксид металла (R-ОМ) растворяется в этаноле с добавлением соляной кислоты. Далее полученный раствор по каплям добавляют к другому алкоксиду металла, растворенному в этаноле, и смесь кипятят с использованием обратного холодильника в течение нескольких часов при непрерывном перемешивании и определенном значении pH до образования геля [68].

4. Метод реконструкции

Этот метод впервые был рассмотрен в конце 80-х годов XX века. Метод основан на “эффekte памяти” СДГ. СДГ с карбонат-анионом часто используется в качестве исходного вещества благодаря своему поведению во время прокаливания. Прокаливание необходимо проводить при определенной температуре до образования двойных оксидов, в результате разрушения структуры гидроксидов и удаления межслоевого аниона.

Полученные слоистые двойные оксиды (СДО) добавляют к раствору, содержащему нужный анион, при этом оксиды регидратируются и восстанавливаются до исходной слоистой структуры [45].

5. Механохимический метод

Механохимический метод получения СДГ основан на том, что в результате высокоэнергетического механического воздействия наблюдается деформационно-индуцированное изменение физико-химических свойств и структуры компонентов [47].

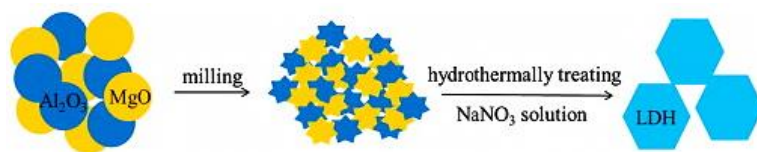


Рисунок 5 – Синтез Mg₂Al-NO₃-СДГ механохимическим методом [47]

В работе [71] были синтезированы MgAl-СДГ с различными соотношениями M^{II+} : M^{III+} . Механоактивацию смесей гидроксида алюминия, гидроксида магния и гидрокарбоната натрия проводили в планетарной мельнице АГО-2 в течение 15 минут в стальных ампулах ёмкостью 200 мл при следующих условиях: стальные шары диаметром 6 мм; загрузка шаров составляла 200 г; массовое соотношение шаров и порошка составляло 20 : 1. Полученные продукты промывали дистиллированной водой на бумажном фильтре для удаления водорастворимых частиц и сушили на воздухе в течение 24 часов.

У каждого способа получения СДГ есть свои преимущества и недостатки (таблица 4), на основе которых выбирают подходящий метод для конкретной цели работы. Для получения СДГ в качестве антипирена для полимеров часто применяется метод соосаждения.

Таблица 4 – Сравнение преимуществ и недостатков методов получения СДГ

№	Метод	Преимущества	Недостатки
1	Соосаждение	Простой процесс	Неравномерные частицы
2	Гидролиз мочевины	Получение высококристаллических СДГ	Высокие временные затраты
3	Золь-гель метод	Хорошая однородность; Высокая чистота продукта; Высокая удельная поверхность частиц	Низкий выход; Высокая стоимость
4	Метод реконструкции	Более высокая чистота аниона	Наличие примесей
5	Механохимический метод	Низкие временные затраты	Наличие примесей

Стоит отметить, что способы интеркаляции соединений в структуру СДГ неразрывно связаны с методами синтеза СДГ. Интеркаляты могут быть синтезированы методом соосаждения, реконструкции или ионного обмена.

1. Метод прямого ионного обмена

Метод основан на обмене исходных анионов, расположенных в межслоевом пространстве СДГ, с необходимыми анионами путем интенсивного перемешивания СДГ с раствором, который содержит нужные анионы.

2. Метод соосаждения

Одним из первых интеркалятов, которые синтезировались методом соосаждения, является продукт интеркаляции додекан-1,12-дикарбоновой кислоты в MgAl-СДГ. Этот интеркалят был получен учёным Райхле в 1985 году [72]. Метод предполагает в основной раствор солей M^{II+} и M^{III+} в процессе синтеза СДГ добавление раствора, содержащего нужные анионы (либо наоборот) при определенном и постоянном значении рН. Затем, проводят кристаллизацию, как и в случае синтеза самого СДГ.

3. Метод реконструкции

Метод заключается в использовании оксидов, полученных в результате прокаливании СДГ. Полученные СДО добавляют к раствору, содержащему нужный анион. Данную смесь либо перемешивают, либо оставляют в гидротермальных условиях на определенное время.

Кроме трех популярных методов, которые описаны выше, в работе [72] сообщили о четвертом методе получения интеркалятов – это метод термической реакции.

4. Метод термической реакции

Авторы работы [72] использовали данный метод для интеркаляции органических кислот в СДГ. Метод термической реакции основан на перемешивании интеркалируемой кислоты и СДГ (или СДО) при нагревании со скоростью, не превышающей 10 °С/мин, до температуры, которая примерно на 10°С выше, чем температура плавления данной органической кислоты. Реакционная смесь выдерживается при той же температуре в течение 8 часов для достижения равновесия. Затем смесь охлаждается до комнатной температуры со скоростью охлаждения 10°С/мин. Полученные продукты отмываются в горячем этаноле и хранятся в эксикаторе.

1.3.2 Применение СДГ и их интеркалятов в качестве антипиренов для полимерных композитов

В последнее десятилетие значительный интерес привлекают СДГ в качестве потенциальных антипиренов из-за экологических проблем, связанных с использованием галогеносодержащих антипиренов. На практике широко используются другие виды более экологичных добавок, таких как гидроксиды металлов, но их основным недостатком является

низкая огнезащитная эффективность, что требует высокого количества антипирена, в результате чего ухудшаются механические свойства материалов (как упоминалось в пункте 1.1.1). Авторы работы [33] обнаружили, что для этиленвинилацетата применение 16 масс. % $Mg(OH)_2$ (в смеси антипиренов с боратом цинка и оксидом висмута) привело к улучшению кислородного индекса (с 18.3 до 24.8), но ухудшению предела прочности при растяжении (с 10.1 до 7.2 МПа) по сравнению с чистым этиленвинилацетатом.

Некоторые исследования показали, что для обеспечения аналогичных или даже лучших характеристик огнестойкости для полимерных композитов требуется гораздо более низкое количество СДГ или их интеркалятов по сравнению с использованием высокого количества гидроксидов металлов. Такие примеры приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Сравнение эффективности гидроксидов и СДГ в качестве антипирена для полимерных материалов

Полимер	Антипирен (масс. %)	Огнестойкие свойства		Термические свойства (ТГА)		Литература
		Уменьшение пика скорости выделения тепла (кВт/м ²) по сравнению с чистым полимером, %	КИ	$\Delta t_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{остатка}}, \%$	
ПММА	MgAl-C ₁₀ (5 %)	40	-	+ 18	+ 4	[17]
	MgAl-C ₁₈ (5 %)	33	-	+ 16	+ 3	
	Al(OH) ₃ (5 %)	9	-	+ 2	+ 4	
ПС	MgAl-C ₁₀ (5 %)	39	-	+ 53	+ 2	[17]
	MgAl-C ₁₈ (5 %)	21	-	+ 48	+ 2	
	Al(OH) ₃ (5 %)	8	-	+ 2	+ 4	
	Mg(OH) ₂ (5 %)	13	-	- 8	+ 3	
ПММА	MgAl-CO ₃ (3 %)	12.3	-	+ 11	+ 4	[65]
	MgAl-CO ₃ (10 %)	29.9	-	+ 13	+ 7	
ПЭВП	Al(OH) ₃ (40 %)	59.6	с 17.5 до 21.6	-	-	[18]
	Al(OH) ₃ (35 масс. % с 5 масс. % графита)	79.1	с 17.5 до 25.6	-	-	
	ZnAl-C ₁₈ (5 %)	55	-	-	-	[66]
ПП	NiAl-Cl (1.5 %)	30.9	-	+ 4.8	-	[73]

ЭС	NiFe-СДГ (2 %)	43	-	-	-	[74]
ЭС	CoAl- СДГ (2 %)	19.4	-	-	+ 3.7	[75]
	m.SiO ₂ @CoAl-СДГ (2 %)	39.3	-	-	+ 4.3	

где:

- $\Delta t_{10\%}$: изменение температуры, при которой композит теряет 10 % своей массы (“+”, “-”: увеличение, уменьшение температуры по сравнению с чистым полимером);
- $\Delta_{\text{остатка}}$: изменение количества остатка после анализа;
- MgAl-CO₃, MgAl-C₁₀, MgAl-C₁₈; ZnAl-C₁₈: MgAl-СДГ с Aⁿ⁻ = CO₃²⁻, C₁₀H₁₉O₂⁻, C₁₈H₃₅O₂⁻, соответственно; ZnAl-СДГ с Aⁿ⁻ = C₁₈H₃₅O₂⁻;
- ПММА, ПС, ПЭВП, ПП, ЭС – полиметилметакрилат, полистирол, полиэтилен высокой плотности, полипропилен, эпоксидные смолы, соответственно.

СДГ могут не только увеличивать огнестойкие и дымоподавляющие свойства, но также увеличивать и механические свойства полимер/СДГ композитов. В работе [67] показано, что при введении в систему полиуретана 3 масс. % CoAl-СДГ , модифицированного полифосфатом аммония, кислородный индекс увеличился с 22 до 28 и предел прочности при растяжении увеличился с 24.0 до 27.5 МПа по сравнению с исходным полиуретаном.

В работе [76] исследовали влияние MgAl-СДГ и их интеркалятов MgAl-HPO_4 , MgAl-HDENP (где HDENP – бис-(2-этилгексил)фосфат), полученных методом реконструкции, на огнестойкие и механические свойства пенополиуретана (ППУ). Показано, что скорость выделения тепла композитов с 3 масс. % ППУ/ MgAl-СДГ , ППУ/ MgAl-HPO_4 и ППУ/ MgAl-HDENP была снижена на 13, 14 и 19 %, соответственно по сравнению с ППУ без антипирена. Кроме того, также наблюдается повышение механических свойств, которые оценивались отклонением силы сжатия и удельным сжимающим напряжением. Введение 3 масс. % MgAl-HDENP в ППУ приводит к увеличению отклонения силы сжатия на 93.5 % и удельного сжимающего напряжения на 97.8 %.

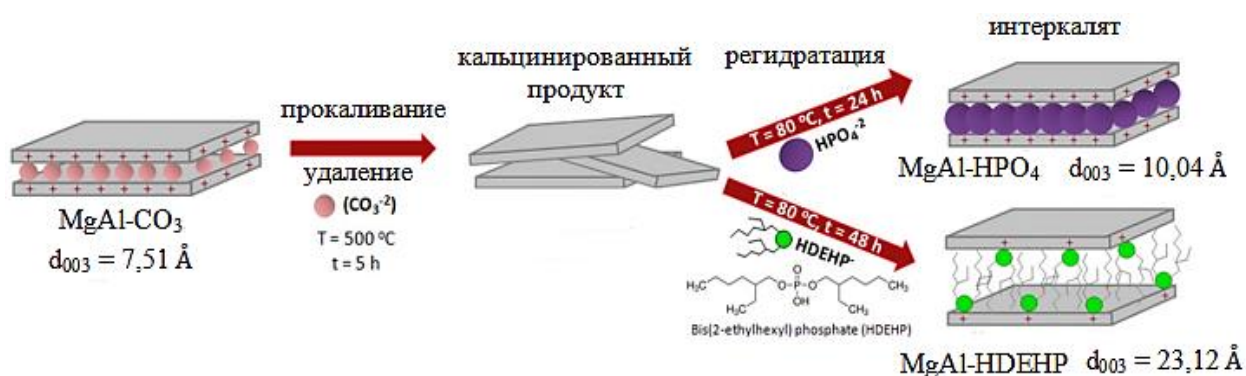


Рисунок 6 – Получение интеркалятов MgAl-HPO_4 , MgAl-HDENP [76]

Чапанова и сотрудники [77] провели исследование влияния ZnAl-СДГ , интеркалированных олеатом натрия, на горючесть композиционных материалов на основе полиметилметакрилата. При этом полученный материал обладал повышенными значениями карбонизированного остатка (КО – рассчитывался как отношение массы после термолитза к исходной массе образца, умноженное на 100 %) и кислородного индекса. Добавление 5 масс. % антипирена в полимер привело к увеличению КИ с 17.0 до 23.3 % и КО с 1.3 до 17.21 %.

1.4 Литые полиуретаны (ЛПУ)

Полиуретаны (ПУ) представляют собой класс синтетических полимеров, полученных в результате реакции изоцианата ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) и соединения с гидроксильными функциональными группами, такого как полиол. Химический состав полиуретана также может широко

варьироваться в зависимости от конкретных соединений, содержащих полиол- (ОН-) и изоцианат- (-N=C=O) группы, которые реагируют с образованием полиуретана.

ПУ широко применяется благодаря высоким эксплуатационным характеристикам: твердости, износостойкости, значительной эластичности и широкому диапазону рабочей температуры. Изделия из ПУ выпускаются различных форм и размеров, поэтому области применения полиуретана очень многочисленны. Значительное количество изделий на основе полиуретана используется в мебельной отрасли, автомобильной, строительной, в медицине, а также в аэрокосмической промышленности [1]. Однако, как и большинство полимеров, ПУ является неогнестойким полимером с КИ от 17 до 19 % [78] [79] [27], поэтому для улучшения его огнестойкости в качестве добавок применяются антипирены.

Термостабильность является одним из показателей, используемых для оценки огнестойкости материалов. Для создания термостабильных ПУ, необходимо понять их термические свойства. Yahiaoui и соавторы [80] провели ДСК анализ ЛПУ и обнаружили, что на кривой ДСК (рисунок 7) хорошо проявляются два эндотермических пика, связанных с двумя температурами плавления $T_{пл}$, 205°C и 224°C, которые обусловлены соответственно плавлением упорядоченной структуры, возникающей в твердой фазе, и микро-фазовым смешением мягких (полиол) и жестких (диизоцианаты) сегментов.

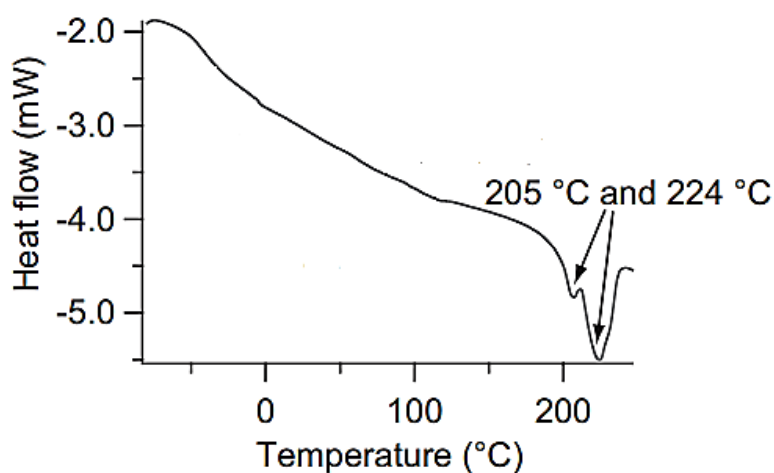


Рисунок 7 – ДСК кривая у ЛПУ [80]

В работе [81] исследовалось влияние углеродных нанотрубок на огнестойкие и механические свойства композитов ПУ/углеродные нанотрубки. Было обнаружено, что введение 1 масс. % углеродных нанотрубок в полимерную матрицу привело к уменьшению пика скорости выделения тепла с 454.6 (у образца чистого ПУ) до 391.3 кВт/м² и к повышению предела прочности при растяжении с 24.8 (у образца чистого ПУ) до 29.3 МПа.

Yi Qian и соавторы [82] изучали композиты ПУ/соединение сурьмы. Показано, что с использованием 2 масс. % соединения сурьмы происходит снижение пика скорости выделения

тепла на 56.1 % по сравнению с немодифицированным ПУ. Кроме того, данные ТГА отмечают увеличение остатка (в результате прогрева до 800°C) с 4.5 до 16.3%.

Как было ранее сказано, одновременное использование некоторых видов антипиренов чаще всего является наиболее эффективным способом повышения огнестойкости полимерных материалов. Композиты содержат основные антипирены и добавки, усиливающие их действие [42] [41] [67].

В работе [83] были использованы два типа антипиренов, интеркалят $MgAl-C_{12}H_{25}SO_4$ (MgAl-ДС) и γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПС). Обнаружено, что при введении в полимерную матрицу 3 масс. % (MgAl-ДС + АПС) предел прочности при растяжении на 24 % выше по сравнению с образцом без антипирена. Из термического анализа следует, что $t_{50\%}$ (это температура, при которой образец теряет 50 % своей массы) увеличилась на 21°C, и остаток (в результате прогрева до 650°C) увеличился с 1.3 до 5.3%.

В статье [79] исследовали синергический эффект оксида графена на огнестойкие свойства композитов ПУ/MgAl-ДС. Отмечается, что при добавлении 20 % MgAl-ДС в ПУ скорость тепловыделения снизилась на 66.4 %, и КИ повысился с 17.0 до 27.3 %. Введение же 5 % оксида графена в этот композит ПУ/MgAl-ДС приводит к понижению скорости тепловыделения на 77.2 % и увеличению КИ до 28.9 %. Также наблюдалось влияние оксида графена на подавление дыма при горении композитов.

Скорость тепловыделения снижается на 40 % (с 1031 до 622 кВт/м²) при добавлении в ПУ 20 масс. % гибридов гипофосфита алюминия (ГФА)/нитрида графита (НГ) [84]. По мнению авторов, повышению огнестойкости композитов способствуют два аспекта: 1 – НГ ускоряет термическое разложение ГФА, способствуя образованию большего количества защитного слоя, и 2 – НГ побуждает ГФА генерировать больше ловушек свободных радикалов.

Как упоминалось в пункте 1.2.2, модификация полимеров под действием облучения может приводить к изменению их свойства. Авторы работы [85] исследовали влияние облучения изотопом ⁶⁰Co на огнестойкие и механические свойства композитов полиуретана и полидофамина (ПДА). Данные ТГА показали, что температура, при которой скорость разложения образца является максимальной ($T_{\text{макс.}}$) увеличилась с 347°C (чистый ПУ) до 397°C (ПУ/1 % ПДА). После облучения дозой 200 кГр, $T_{\text{макс.}}$ чистого ПУ и ПУ/1 % ПДА увеличилась до 360 и 398°C, соответственно. Механические результаты показали, что для необлученных образцов, удлинение при разрыве увеличилось на 10.2 и 9.4 %, соответственно. После облучения дозой 100 кГр удлинение при разрыве каждого образца улучшилось примерно на 15–17 %, в то время как это значение чистого ПУ уменьшилось на 33.9 % после облучения в дозе 200 кГр.

Выводы по главе 1

1. Проанализирована литература по физико-химическим свойствам полиуретана. Установлено, что полиуретан, как и другие полимеры, относится к неогестойким полимерным материалам. С целью увеличения огнестойких и механических свойств полимерные материалы необходимо модифицировать для расширения области их применения и увеличения эффективности использования.
2. Изучены основные типы антипиренов, применяемых в настоящее время для повышения огнестойкости полимерных композиционных материалов, с анализом их принципов работы, преимуществ и недостатков. Наиболее широкое использование нашли гидроксиды металлов благодаря своей относительно низкой стоимости, нетоксичности, неагрессивности, легкости обработки, однако их основным недостатком является низкая огнезащитная эффективность, требующая использования большого количества антипирена, что приводит в результате к ухудшению механических свойств материалов.
3. Изучено применение радиационной химии в производстве огнестойких материалов.
4. Проанализированы основные методы получения слоистых двойных гидроксидов и их интеркалятов с целью возможности их использования в качестве антипиренов для полимерных композитов. Установлено, что для улучшения огнестойкости полимерных композитов требуется гораздо меньшее количество слоистых двойных гидроксидов или их интеркалятов по сравнению с использованием большого количества гидроксидов металлов. В результате этого механические свойства материалов также увеличиваются.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ, ОБЪЕКТЫ, ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

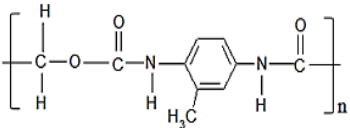
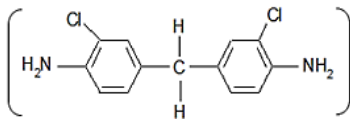
2.1 Реактивы и материалы

В данной работе было предложено использовать в качестве неорганических антипиренов три разные системы слоистых гидроксидов, синтезированных методом соосаждения, а в качестве полимера литьевые полиуретаны, синтезированные литьем горячего отверждения смеси преполимера марки СКУ-ПФЛ-100 на основе простого полиэфира и толуиленидиизоцианата (ТДИ), и отвердителя уретановых преполимеров МОСА (4,4'-метиленис-*o*-хлоранилин)).

Химические реактивы, использованные в работе, приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Реактивы и материалы

№	Наименование	Формула	Фирма изготовитель	Примечание
1	Магний сернокислый 7-водный	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	РЕАХИМ	ГОСТ 4523-77 [86]
2	Цинк азотнокислый 6-водный	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	РЕАХИМ	ГОСТ 5106-77 [87]
3	Железо (III) хлорид 6-водный	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	РЕАХИМ	ГОСТ 4147-74 [88]
4	Алюминий сернокислый 18-водный	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	РЕАХИМ	ГОСТ 3758-75 [89]
5	Натрия гидроокись	NaOH	ХИМПРОМ	ГОСТ 4328-77 [90]
6	Сульфат галлия	$Ga_2(SO_4)_3$	ХИМПРОМ	ТУ 6-09-5285-68
7	Гидроксид магния	$Mg(OH)_2$	ХИМПРОМ	ТУ 6-09-3759-86
8	Вода	H_2O		Дистиллированная [91]

9	СКУ-ПФЛ-100		СУРЕЛ	ТУ 2294-003-46898377- 2001 [92]
10	МОСА (4,4'-метилен- бис-(о- хлоранилин))		СУРЕЛ	CAS № 101-14-4 [93]
11	Пропиловый спирт	C_3H_7OH	РЕАХИМ	Серия № 4030122

2.2 Метод радиационной модификации с помощью электронного ускорителя ИЛУ-6

В настоящее время ускоритель ИЛУ-6 широко применяется во многих сферах промышленности. На базе ускорителя ИЛУ-6 установка способна: обрабатывать кабели с толщиной изоляции до 5 мм; обрабатывать полиэтиленовые трубы горячего водоснабжения, ламинированные алюминием; стерилизовать одноразовые шприцы и т.д. В ускорителе электроны ускоряются в зазоре переменного высокочастотного электрического поля резонатора. Эффективность преобразования высокочастотной мощности в мощность пучка может достигать 70 % [94].

В этой работе метод радиационной модификации проводили с помощью электронного импульсного линейного ускорителя для исследования влияния облучения на структуру слоистых гидроксидов, на огнестойкие и механические свойства ПУ и композитов ПУ/слоистые гидроксиды. Образцы облучали электронным ускорителем ИЛУ-6, расположенным в Институте ядерной физики им. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук (ИЯФ СО РАН, Новосибирск, Россия). Эксперименты проводились при следующих условиях пучка: энергия электронов: 2.4 МэВ; импульсный ток пучка: 328 мА; скорость транспортировки под электронным пучком: 2 см/с.

2.3 Синтез MgAl-СДГ, MgFeGa-СТГ и ZnFeGa-СТГ

В качестве неорганических антипиренов три разные системы слоистых гидроксидов (MgAl-СДГ, MgFeGa-СТГ и ZnFeGa-СТГ) получали методом соосаждения, используя в качестве осадителя раствор гидроксида натрия. Полученные образцы после сушки измельчали до размера менее 0.25 мм. MgFeGa-СТГ измельчали до размера менее 0.25 мм и менее 0.14 мм для исследования влияния размера частиц на огнестойкие и механические свойства композитов ПУ/MgFeGa-СТГ.

2.3.1 Синтез MgAl-СДГ

Методом соосаждения проводили синтез MgAl-СДГ с различными молярными соотношениями катионов $Mg^{2+}:Al^{3+}$ (1:1), (2:1), (3:1) и (4:1). Заданное количество солей Mg^{2+} и Al^{3+} растворяли в дистиллированной воде. Полученную смесь разогревали до температуры $60^{\circ}C$. pH раствора повышали до 10 путем добавления по каплям 3M водного раствора NaOH. Контроль температуры и значения pH смеси осуществляли с помощью термометра и pH-метра МАРК-903-ВЗОР, соответственно. Перемешивание суспензии продолжали с помощью магнитной мешалки при заданной температуре ($60^{\circ}C$) в течение 1 часа с последующим термостатированием в сушильном шкафу в течение 20 часов. Полученный осадок отфильтровывали, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре $70^{\circ}C$ в течение 24 часов.

2.3.2 Синтез MgFeGa-СТГ (MFG-СТГ)

MFG-СТГ с постоянным молярным соотношением катионов $M^{II+}:M^{III+}$ (2:1) и варьируемыми соотношениями $[Fe^{3+}:Ga^{3+}]$: [0.8:0.2], [0.67:0.33] и [0.5:0.5] синтезированы методом соосаждения. Из этих молярных соотношений определено количество каждой соли. В дистиллированной воде растворяли соли Mg^{2+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} . Полученную смесь разогревали до температуры $60^{\circ}C$. pH раствора повышали до 10 путем добавления по каплям 3M водного раствора NaOH. Контроль температуры и значения pH смеси осуществляли с помощью термометра и pH-метра МАРК-903-ВЗОР. Перемешивание суспензии продолжали с помощью магнитной мешалки при заданной температуре ($60^{\circ}C$) в течение 1 часа с последующим термостатированием в сушильном шкафу в течение 20 часов. Полученный осадок отфильтровывали, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре $70^{\circ}C$ в течение 24 часов.

2.3.3 Синтез ZnFeGa-СТГ (ZFG-СТГ)

Синтез ZFG-СТГ с постоянным молярным соотношением катионов $M^{II+}:M^{III+}$ (2:1) и различными соотношениями $[Fe^{3+}:Ga^{3+}]$: [0.8:0.2], [0.67:0.33] и [0.5:0.5] проведен методом соосаждения. Определенное количество солей Zn^{2+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} растворяли в дистиллированной воде. pH раствора повышали до 8 – 8.5 путем добавления по каплям 1.5 M водного раствора NaOH. Контроль значения pH смеси осуществляли с помощью pH-метра МАРК-903-ВЗОР. Перемешивание суспензии продолжали в течение 1 часа с последующим старением в течение 20 часов. Процесс получения ZFG-СТГ проводили при комнатной температуре. Полученный

2.4.2 Способ получения ПУ/слоистые гидроксиды композитов

ПУ/слоистые гидроксиды композиты получали на основе метода синтеза ЛПУ. СДГ (СТГ) в количестве 1, 3 и 5 масс. % вводили в жидкий преполимер перед смешением с отвердителем.

Для сравнения эффективности работы синтезированных антипиренов одновременно использовали гидроксид магния в количестве 1 масс. % для изготовления композита ПУ/Mg(OH)₂.

2.5 Методы исследований и испытаний полученных материалов

2.5.1 Метод термогравиметрического анализа (ТГА)

Термогравиметрический анализ служит для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях или, в случае многокомпонентных систем, между отдельными соединениями.

ТГА основан на непрерывной регистрации изменения массы образца в зависимости от времени или температуры при нагревании в соответствии с выбранной температурной программой и контролируемой скоростью в заданной газовой атмосфере.



Рисунок 9 – Прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter и масс-спектрометр

Основной принцип работы термогравиметрического анализатора заключается следующими процессами: Корпус печи работает по определенной температурной программе. Во время теста высокоточные весы, подключенные к нижней части держателя образца, в любой момент определяют текущую массу образца и передают данные на компьютер. Компьютер строит график зависимости изменения массы образца в зависимости от температуры/времени (кривая ТГА) [96].

В этой работе поведение синтезированных слоистых гидроксидов при термическом разложении (ТГА/ДСК) исследовали на приборе STA 449 F1 (NETZSCH, Германия) в среде Ar при скорости нагрева 10°C/мин в диапазоне температур от 35°C до 700°C. Для определения состава продуктов термического анализа проводили сочетание ТГА с масс-спектрометрическим анализом.

2.5.2 Метод масс-спектрометрии

Масс-спектрометрический метод, широко применяемый для определения состава вещества, основан на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, и регистрации масс-спектра образовавшихся ионов.

Принцип работы масс-спектрометра описывается следующими процессами: 1 – ионизация анализируемых образцов (превращение нейтральных образцов в заряженные частицы – ионы); 2 – разделение в пространстве образовавшихся ионов в соответствии с их массой посредством электрического или магнитного поля; 3 – измерение электрического тока, образуемого направленно движущимися ионами. В результате этого можно судить об изотопном, атомарном и молекулярном составе анализируемого вещества, как на качественном, так и на количественном уровне [96].

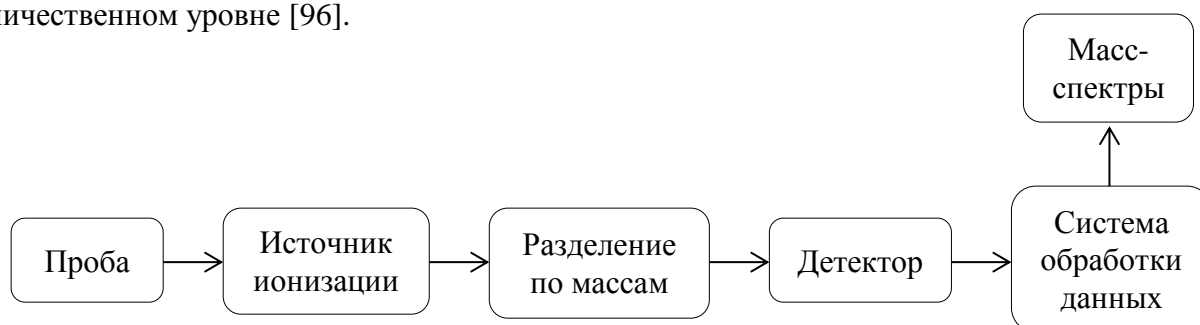


Рисунок 10 – Схема работы масс-спектрометра

2.5.3 Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Метод ДСК широко используется в различных областях, таких как областях пластмассы, резины, волокон, покрытий, клеев, лекарств, пищевых продуктов, биологических организмов, неорганических материалов, металлических и композитных материалов. Метод предоставляет информацию о температурах и тепловых явлениях, например, о количестве выделенной (или поглощенной) системой теплоты при охлаждении (или нагревании), а также в процессах фазовых и химических превращений и т.д.

Метод ДСК основан на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону (изменения энтальпии) как функции температуры или времени нагревания образцов в соответствии с определенной программой в заданной газовой атмосфере.

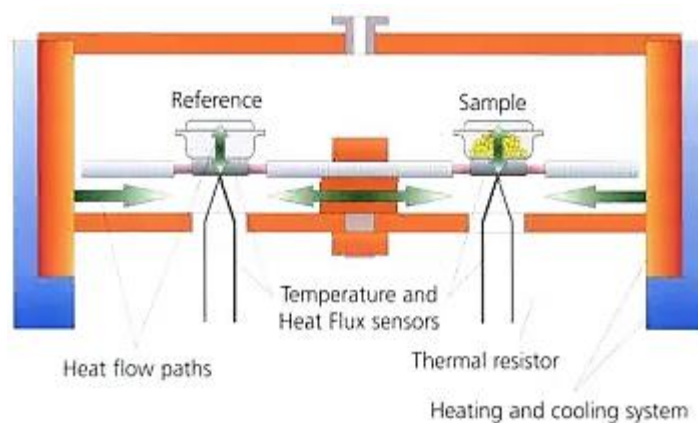


Рисунок 11 – Схема системы измерения ДСК

Все дифференциальные сканирующие калориметры имеют две измерительные ячейки: исследуемый образец (sample) и образец сравнения (reference) – эталон (инертное в заданном диапазоне условий вещество, по теплофизическим свойствам близкое к образцу) – помещаются на сенсорные диски. Ячейки конструируют максимально симметрично (одинаковые тигли, одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагревателя). Тепловое воздействие образца вызывает дисбаланс теплового потока между эталоном и образцом. Эти две ячейки сохраняются в однородной печи в соответствии с определенной температурной программой, и пара термопар (эталонная термопара, термопара образца) используется для непрерывного измерения разницы тепловых потоков (по разнице температур) в двух точках измерительной системы в один момент времени. Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения [96].

2.5.4 Метод рентгеновской порошковой дифрактометрии на синхротронном излучении

Рентгеновские лучи, проходящие через образец, дифрагируют под разными углами.

Метод порошковой дифракции, разработанный П. Шеррером и П. Дебаем, широко используется для исследования структуры и состава вещества (фазового состава, симметрии решетки Браве и параметров решетки, кристаллической структуры, размера кристаллитов и т. д.) в разных областях химии, геологии, материаловедения, и др. [97].

Главные компоненты дифрактометра – рентгеновская трубка и детектор. Детектор во время движения (при изменении угла θ) непрерывно регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Каждой фазе образца соответствуют свои пики дифракции рентгеновского излучения. Остроконечные пики получают от кристаллических фаз образца, а нелинейный фон – от аморфной фазы. По положению пиков дифрактограммы определяют, какие кристаллические фазы присутствуют в образце, т.е. происходит идентификацию фаз.

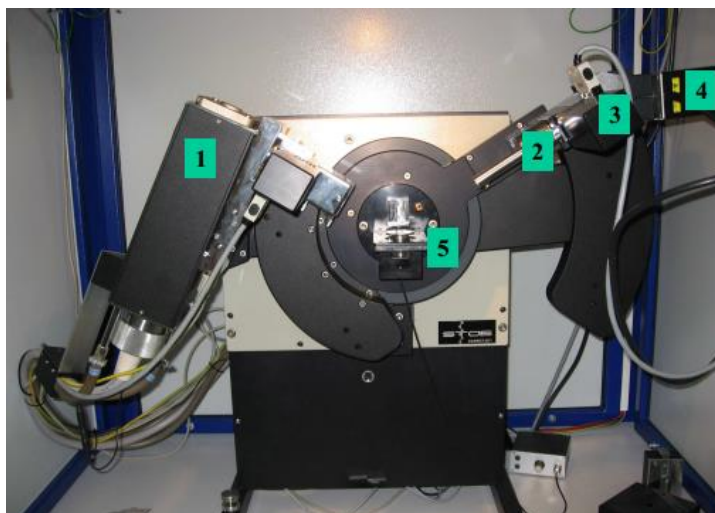


Рисунок 12 – Порошковый дифрактометр D8 Advance
 1 – рентгеновская трубка; 2 – коллиматор; 3 – монохроматор,
 4 – детектор; 5 – горизонтально расположенный образец

В работе дифрактограммы материалов регистрировались на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в монохроматизированном $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ излучении ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 5° до 70° с шагом сканирования 0.02° и временем накопления 0.2 с.

Из полученных данных дифрактограмм можно рассчитать межслоевое расстояние d_{003} у синтезированных слоистых гидроксидов с помощью закона Брэгга-Вульфа (1913) [96]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.2)$$

где: d_{hkl} – расстояние между соседними отражающими плоскостями в кристалле (hkl – индексы Миллера); θ – угол отражения или брэгговский угол; n – порядок отражения ($n = 1$); λ – длина волны рентгеновского излучения.

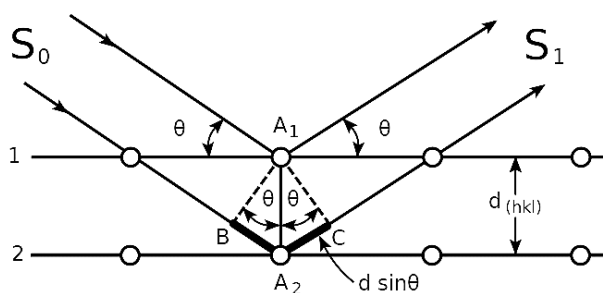


Рисунок 13 – Иллюстрация к закону Брэгга-Вульфа, где S_0 и S_1 – падающие и отраженные лучи, соответственно; 1,2 – кристаллографические плоскости

Параметры решетки “ c ” и “ a ” гексагональной структуры порошков слоистых гидроксидов рассчитываются с помощью формулы [98]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

Из этого получают $c = 3 \cdot d_{003}$ и $a = 2 \cdot d_{110}$, соответственно.

Размер кристаллитов (D , нм) образцов слоистых гидроксидов рассчитывается по формуле Шеррера [98]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.4)$$

где: D – размер кристаллитов (нм) (D_a , D_c – размер кристаллитов в направлении “а” и “с”, соответственно); K – безразмерная константа Шеррера ($K = 0.9$); λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0.15406$ нм); β – полная ширина на полувывсоте, радианы; θ – угол дифракции, радианы.

2.5.5 Распределение частиц по размерам

Размер частиц определяли с помощью лазерного анализатора частиц SALD-7500 (Shimadzu, Япония), который позволяет определять размер частиц в диапазоне от 7 нм до 800 мкм.

Данный метод основан на измерении интенсивности рассеянного излучения, полученного вследствие прохождения луча лазера через диспергированный образец. Все частицы исследуемого образца проходят через световой пучок несколько раз, чтобы получить достаточно полную информацию о распределении частиц по размерам [99].



Рисунок 14 – Анализатор частиц SALD-7500

2.5.6 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Метод СЭМ – популярный метод для изучения и анализа структурных характеристик твёрдых материалов. Этот метод позволяет не только определять размеры частиц, описывать их морфологию, но и исследовать их структуру.

В результате взаимодействия сканирующего пучка электронов с поверхностью исследуемого образца возникают вторичные электроны низкой энергии. Эти электроны попадают в чувствительный детектор, сигнал от которого используется для модуляции интенсивности электронного луча в электронно-лучевой трубке. Этот луч сканирует поверхность трубки синхронно со сканированием образца первичным электронным пучком. В

результате получают реконструированное изображение на экране электронно-лучевой трубки [100].

В работе морфологию и распределение элементов в образце MFG-СТГ, а также размеры частиц изучали методом СЭМ с помощью микроскопа Hitachi S-3400N.

2.5.7 Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)

Поглощение в ИК-области обусловлено колебаниями атомов, которые сопровождаются изменением *расстояний* (растяжением или сжатием связей) между ними (валентные колебания, ν , подразделяются на симметричные – ν^s и асимметричные (несимметричные) – ν^{as}), и *углов* между связями в молекулах (деформационные колебания – δ (дельта)). Число полос поглощения в спектре зависит от числа атомов в молекуле [101].

Полученный спектр характеризует колебания отдельных связей, групп атомов или структурных фрагментов, поэтому ИК-спектры используются для идентификации веществ, качественного анализа состава веществ, изучения межмолекулярного взаимодействия, установления конфигурации макромолекул и т.д.

В этой работе для подтверждения наличия функциональных групп в составе синтезированных СДГ (СТГ), исследуемых полиуретан/полиуретановых композитов регистрировали ИК-спектры. Спектры получены на спектрометре Infracum-801 (Россия) в диапазоне волновых чисел $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ из прессованных таблеток KBr (200 мг) с добавлением испытуемого образца (2-5 мг).



Рисунок 15 – ИК-спектрометр Infracum-801 (Россия)

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах полиуретанов по литературным данным представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Полосы поглощения в ИК-спектрах полиуретана [102] [103] [104]

Волновое число, см^{-1}	Характерные полосы
3470-3049	валентные колебания N–H
3279-2703	валентные колебания C–H

1736	валентные колебания C=O (свободные)
1550-1430	деформационные колебания N–H (амины, амиды – полоса амид II)
1610	валентные колебания групп C=C в ароматических соединениях и групп C=O в мочевиной и уретановой группах
1440-1470	деформационные колебания связи C–H
1200-1045	деформационные, а также валентные колебания связи C–O
1330-1220	валентные колебания C–N (амины)
900-650	деформационные колебания N–H (амины, амиды – полоса амид II)

2.5.8 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

КР-спектроскопия, или Рамановская спектроскопия – метод, основанный на рассеянии исследуемым образцом света, который связан с молекулярной структурой образца.

Как и ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия является способом изучения колебательных состояний связей функциональных групп в молекуле для химической идентификации или исследования изменения структуры, внутримолекулярных взаимодействий образца через положение и интенсивность полос в полученном спектре.

Колебания, которые дают интенсивные сигналы в ИК-спектре (сильные диполи), могут быть не видны в КР-спектре, и наоборот, неполярные функциональные группы, дающие интенсивные полосы КР, могут давать слабые ИК-сигналы. Поэтому КР- и ИК-спектроскопия являются взаимодополняющими методами.

По сравнению с ИК-спектроскопией, КР-спектроскопия имеет некоторые преимущества. Например, толщина образца не является проблемой для КР-спектроскопии, в то время как для ИК-спектроскопии толщина образца должна быть несколько десятков микрометров при анализе образцов на пропускание [105].

2.5.9 Мессбауэровская спектроскопия

Метод мессбауэровской спектроскопии, называемой иногда спектроскопией ядерного гамма-резонанса (ЯГР), основан на изучении поглощения γ -излучения ядра-источника ядром того же изотопа, находящимся в исследуемом образце. Условия такого поглощения, т.е. γ -резонанса, соблюдаются только тогда, когда, кроме наличия разности энергий возбужденного и основного состояний ядер, устранен также эффект отдачи ядер при испускании и поглощении γ -квантов [106] [107] [108].

Мессбауэровская спектроскопия – инструмент для исследования железосодержащих веществ – позволяет обнаружить изменение энергии гамма квантов, вызванное

взаимодействием ядра с электрическими и магнитными полями, созданные в кристаллах электронами и окружающими ионами. Эти взаимодействия приводят к сверхтонким расщеплениям энергетических уровней ядра, которые проявляются в мессбауэровских спектрах. Из анализа спектров можно получить информацию о пространственной симметрии электронных волновых функциях (*квадрупольное расщепление*, Δ , который отражает характер электрического поля в ядре) и о плотности заряда на ядре (*химический (изомерный) сдвиг*, δ , который равен разности между энергиями γ -перехода в источнике ($E_{\gamma, \text{ист}}$) и поглотителе (исследуемый образец) ($E_{\gamma, \text{погл}}$)).

Эксперименты выполнялись на Мёссбауэровском спектрометре NP 255/610 (Венгрия).

В работе метод мессбауэровской спектроскопии применяется для определения позиции иона железа в образцах ZFG-СТГ.

2.5.10 Методы испытаний на огнестойкость ПУ и его композитов

Испытание огнестойкости ЛПУ и полиуретановых композитов проводили в соответствии с ГОСТ 27484-87: Испытания на пожароопасность. Методы испытаний. Испытания горелкой с игольчатым пламенем [109], время воздействия пламени составляло 30 с. Расположение образцов и горелки при испытании показано на рисунке 16.

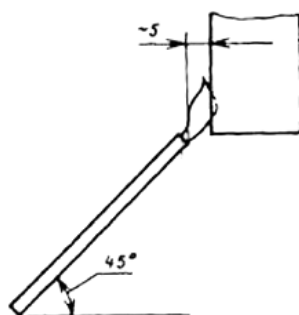


Рисунок 16 – Расположение образцов и горелки при испытании

Огнестойкость полиуретановых композитов оценивается потерей массы в результате воздействия открытого игольчатого пламени и сравнивается с показателями исходного полиуретана (ПУ-0).

2.5.11 Метод определения плотности ПУ и его композитов

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 15139-69 [110] [111]. Плотность (ρ , [г/см³]) рассчитывали по следующей формуле:

$$\rho = \frac{m_{\text{сух.}}}{m_{\text{сух.}} - m_{\text{жид.}}} \cdot \rho_{\text{жид.}} \quad (2.5)$$

где: $m_{\text{сух.}}$, $m_{\text{жид.}}$ – масса образца, взвешенного на воздухе и в жидкости, соответственно, [г]; $\rho_{\text{жид.}}$ – плотность жидкости (этиловый спирт), [г/см³].

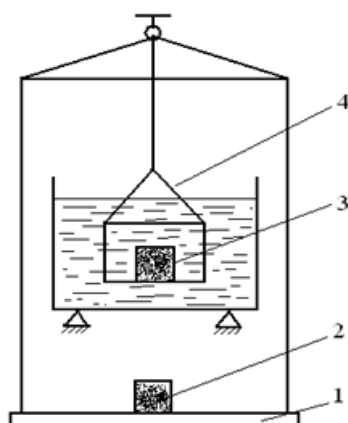


Рисунок 17 – Схема для гидростатического взвешивания

1–чашка весов; 2–образец, взвешиваемый на воздухе; 3–образец, взвешиваемый в жидкости; 4–корзинка

2.5.12 Метод определения твердости ПУ и его композитов

Термин твердость означает способность полимерного материала сопротивляться вдавливанию в него других тел. По сути, она характеризует механические свойства поверхности материала. На нее влияют температура, величина и скорость приложенного усилия и другие внешние факторы [112].

В этой работе твердость образцов измеряли твердомером по Шору А с цифровым индикатором (Восток-7, Россия) в соответствии с ГОСТ 263-75 [113].

2.5.13 Определение упруго-прочностных свойств ПУ и его композитов

Испытания проводили на разрывной машине Instron 5944. Деформация и предел прочности при растяжении рассчитывали в соответствии с ГОСТ 11721-78 [114].

Предел прочности на растяжение образцов рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{S} \quad (2.6)$$

где: σ – предел прочности на растяжение, МПа; P – сила, действующая на образец, Н; S – площадь поперечного сечения, мм².

Относительное удлинение (деформация при растяжении) рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{l_{\text{кон.}} - l_{\text{нач.}}}{l_{\text{нач.}}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

где ε – относительное удлинение при растяжении, %; $l_{\text{кон}}$ – длина рабочего участка в момент разрыва, см; $l_{\text{нач}}$ – длина рабочего участка до проведения испытаний, см.

Также рассчитывали модуль Юнга (E) по следующей формуле [115]:

$$E = \frac{P/A}{dL/L} = \frac{P \cdot L}{A \cdot dL} \quad (2.8)$$

где: P – внешняя действующая сила, Н; L – длина деформируемого стержня, мм; A – площадь поверхности, по которой распределено действие силы, мм²; dL – изменение длины стержня в результате деформации, мм.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез и исследование характеристик синтезированных СДГ

3.1.1 Синтез и исследование характеристик MgAl-СДГ

Синтез MgAl-СДГ

MgAl-СДГ с различными молярными соотношениями катионов $Mg^{2+}:Al^{3+} = (1:1), (2:1), (3:1)$ и $(4:1)$ были синтезированы методом соосаждения. Необходимое количество солей Mg^{2+} и Al^{3+} растворяли в дистиллированной воде ($C_{(Mg^{2+} + Al^{3+})} = 1 \text{ mol/l}$) при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$. Затем в смесь постепенно добавляли 3М раствор NaOH для повышения pH системы до 10. Температуру и значение pH смеси контролировали с помощью термометра и pH-метра (MARK-903-ВЗОР), соответственно. Полученную суспензию непрерывно перемешивали при заданной температуре ($60 \pm 5^\circ\text{C}$) в течение 1 часа, а затем подвергали термической обработке в течение 20 часов. Наконец, суспензию фильтровали, тщательно промывали дистиллированной водой до $pH = 7$ и сушили при 70°C в течение 24 часов для получения конечных значений СДГ. Образцы измельчали и просеивали через сито с размером ячейки 0.25 мм. Процесс измельчения осуществляли в центробежно-планетарной мельнице модели ЭИ с корундовой футеровкой барабанов в течение одной минуты при соотношении массы керамических шариков к образцу (8:1).

Синтез MgAl-СДГ можно описываться следующим образом:



Характеристики MgAl-СДГ

Рентгеноструктурные исследования MgAl-СДГ

Дифрактограмма образца MgAl-СДГ приведена на рисунке 18. Все характерные пики ((003), (006), (012), (015), (110), (113) [52] [116] [117]), которые соответствуют описанной ранее структуре СДГ, присутствуют на рентгенограмме. Положение пика (003), от которого можно определять параметр решетки c , характеризует слоистую структуру материала. Этот положение пика зависит от типа аниона, количества молекул воды и силы электростатического взаимодействия гидроксидных слоев с противоионами. Из положения пика (110), который находится в диапазоне высоких значений углов 2θ , можно рассчитать параметр решетки a , который зависит от радиусов катионов и, следовательно, от соотношения $M^{II+}:M^{III+}$ в слоях.

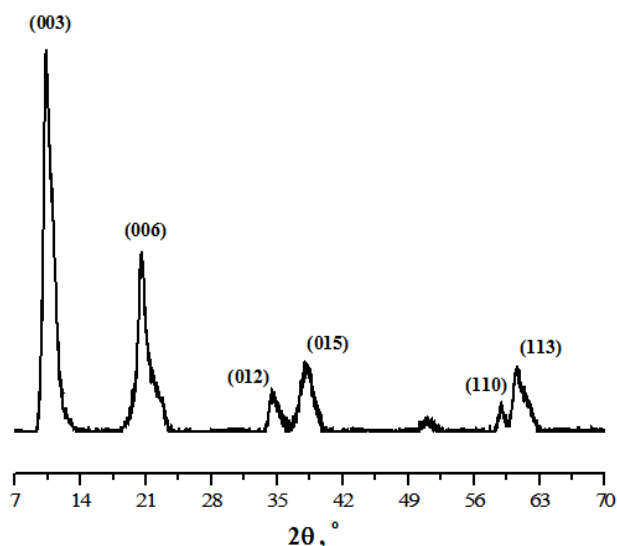


Рисунок 18 – Рентгенограмма MgAl-СДГ: зависимость интенсивности дифракции от угла ($2\theta^\circ$)

Параметры решетки и размеры кристаллитов MgAl-СДГ с различными соотношениями ионов $Mg^{2+}:Al^{3+}$ приведены в таблице 8. Наблюдается небольшое увеличение параметра a с увеличением соотношения Mg^{2+} , поскольку Mg^{2+} имеет больший ионный радиус по сравнению с ионным радиусом Al^{3+} [118]. Кроме того, также наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния d_{003} (с 0.8678 до 0.8538 нм) и, следовательно, уменьшение параметра решетки c (с 2.6035 до 2.5613 нм), что связано с различным количеством межслойных анионов и молекул воды в разных образцах СДГ.

Размеры кристаллитов СДГ изменялись во всех направлениях при варьировании соотношения $Mg^{2+}:Al^{3+}$. Максимальные размеры кристаллитов составляют 14.0 и 8.6 нм в направлении a и c , соответственно, при соотношении $Mg^{2+}:Al^{3+}$ (2:1). Изменение значений D_a , D_c может быть связано с изменением прочности связи между слоями [119].

Таблица 8 – Параметры решетки и размеры кристаллитов MgAl-СДГ с различными соотношениями $Mg^{2+}:Al^{3+}$

Соотношение $Mg^{2+}:Al^{3+}$	Параметры ячейки, нм			Размер кристаллитов	
	a	c	d_{003}	D_a , нм	D_c , нм
1:1	0.3033	2.6035	0.8678	8.0	7.8
2:1	0.3034	2.5803	0.8601	14.0	8.6
3:1	0.3053	2.5807	0.8602	12.5	7.4
4:1	0.3058	2.5613	0.8538	6.9	7.9

ТГА-ДСК анализ образцов MgAl-СДГ

Результаты ТГА-ДСК анализа образцов MgAl-СДГ показаны на рисунке 19 и в таблице 9. На всех образцах СДГ можно выделить три стадии потери массы [2] с общей потерей массы от 33.7 % до 38.4 %. Первая стадия (до 100 °С) соответствует удалению адсорбированной воды. На втором этапе, в диапазоне температур 100 – 280 °С, протекает удаление межслойной воды и соответствует первому эндотермическому пику с потерей массы 10.7 – 13.7 %. Третья стадия (280 – 700 °С) соответствует массовой потере воды, образующейся при разложении гидроксидов с образованием оксидов металлов, и выходу CO₂ из межслойных анионов CO₃²⁻ с сильным эндотермическим пиком и потерей массы 17.1 – 24.4 %.

Таблица 9 – Термический анализ MgAl-СДГ

Соотношение Mg ²⁺ :Al ³⁺	Потеря массы, %			
	Общая	до 100°С	100-280°С	280-700°С
1:1	33.7	2.9	13.7	17.1
2:1	35.3	1.1	10.7	23.5
3:1	38.4	2.1	11.9	24.4
4:1	37.5	2.0	11.4	24.1

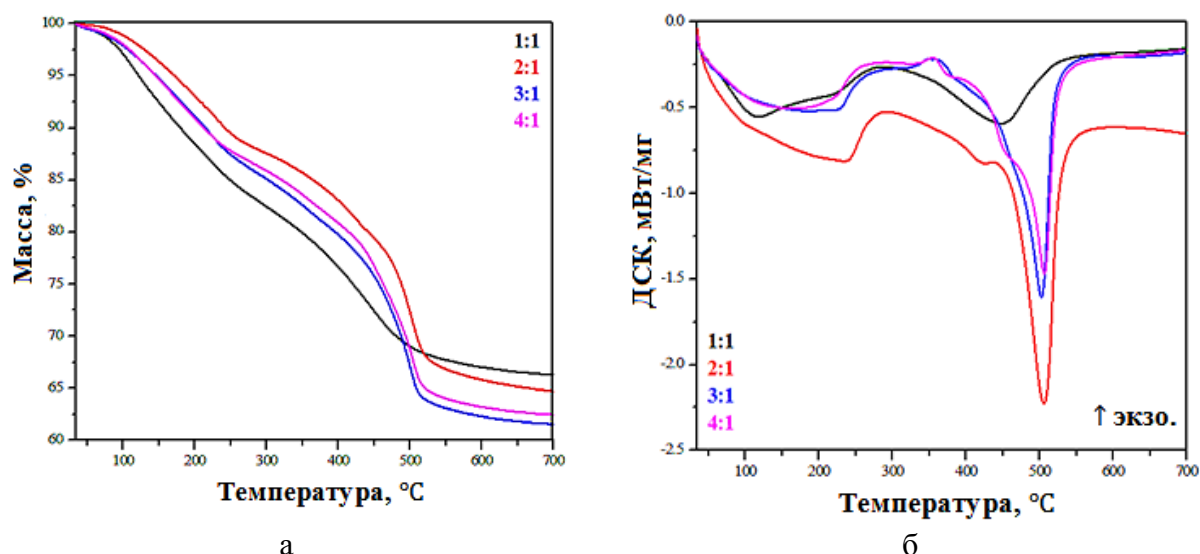


Рисунок 19 – ТГА (а) и ДСК (б) кривые MgAl-СДГ с различными соотношениями Mg²⁺:Al³⁺

Кроме того, при увеличении соотношения Mg²⁺:Al³⁺ первый эндотермический пик смещается в сторону более высоких температур. Эти результаты указывают на увеличение прочности взаимодействия слоев гидроксидов с межслойными анионами и молекулами воды. Как показано на рисунке 19б, максимальный эндотермический эффект наблюдается для образца с молярным соотношением (2:1). Этот результат можно объяснить тем, что молярное соотношение Mg²⁺:Al³⁺ (2:1) соответствует высокому уровню упорядоченности катионов в

структурах СДГ [46], что требует больше энергии для его термического разложения. Следовательно, СДГ с этим соотношением будет проявлять более эффективное огнезащитное действие при высоких температурах.

Поэтому для получения композитов на основе полиуретана был выбран образец MgAl-СДГ с молярным соотношением $Mg^{2+}:Al^{3+}$ (2:1).

3.1.2 Синтез и исследование характеристик впервые синтезированной системы цинк-железо-галлий (ZFG-СТГ)

Синтез ZFG-СТГ

ZFG-СТГ с молярными соотношениями катионов $M^{II+}:M^{III+}$ (2:1) и различными соотношениями $[Fe^{3+}:Ga^{3+}]$: [0.8:0.2], [0.67:0.33] и [0.5:0.5] были впервые синтезированы методом соосаждения. Необходимое количество солей Zn^{2+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} растворяли в дистиллированной воде. В смешанный раствор постепенно добавляли 1.5 М раствор гидроксида натрия (NaOH) до тех пор, пока pH раствора не достигал 8 – 8.5, что контролировали с помощью pH-метра. Полученную суспензию непрерывно перемешивали в течение 1 часа, затем выдерживали в течение 20 часов. Процесс синтеза проводили при комнатной температуре. Наконец, суспензию отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой до pH = 7 и сушили при 50 °С в течение 24 часов. Далее образцы измельчали и просеивали через сито с размером ячейки 0.25 мм.

Характеристики ZFG-СТГ

Рентгеноструктурные исследования ZFG-СТГ

Рентгенограммы образцов ZFG-СТГ с различными молярными соотношениями $[Fe^{3+}:Ga^{3+}]$ показаны на рисунке 20. Синтезированный ZFG-СТГ имеет все характерные дифракционные пики, которые хорошо согласуются со структурой гидротальцита [116] [120].

Примечательно, что при молярном соотношении $Fe^{3+}:Ga^{3+}$ [0.8:0.2] наблюдались пики при $2\theta = 20.2^\circ$; 20.8° , 27.2° и 27.8° , которые были получены из примесной фазы $Zn(OH)_2$.

Также можно видеть, что интенсивность пиков увеличивалась с уменьшением содержания Fe^{3+} в образцах ZFG-СТГ, что указывает на увеличение выхода реакции, т.е. к образованию большего количества конечной фазы. Это происходит главным образом потому, что ионный радиус Fe^{3+} больше, чем ионный радиус Ga^{3+} [118], поэтому увеличение содержания Fe^{3+} возможно приводит к замедлению реакции синтеза.

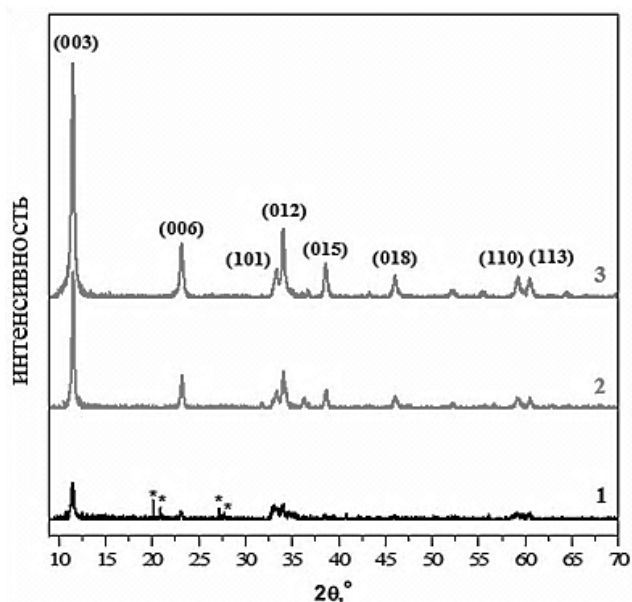


Рисунок 20 – Рентгенограммы ZFG-СТГ

1 – (2:[0.8:0.2]); 2 – (2:[0.67:0.33]); 3 – (2:[0.5:0.5]); * – $Zn(OH)_2$

Из таблицы 10 можно наблюдать уменьшение параметра a в результате уменьшения количества катионов железа (III), который имеет большой ионный радиус. Следовательно, железо встраивается в те же кристаллографические позиции, что и остальные катионы. Изменение межслойного расстояния d_{003} и, следовательно, параметра c связано с присутствием различного количества и типов межслойных анионов и молекул воды в галерее (рисунок 3).

Как показано в таблице 10, размеры кристаллитов образцов изменялись во всех направлениях при различных соотношениях $[Fe^{3+}:Ga^{3+}]$, при которых D_a , D_c не превышают 29.9 нм и 27.9 нм, соответственно. Изменение значений D_a , D_c может быть связано с изменением прочности сцепления между слоями [119].

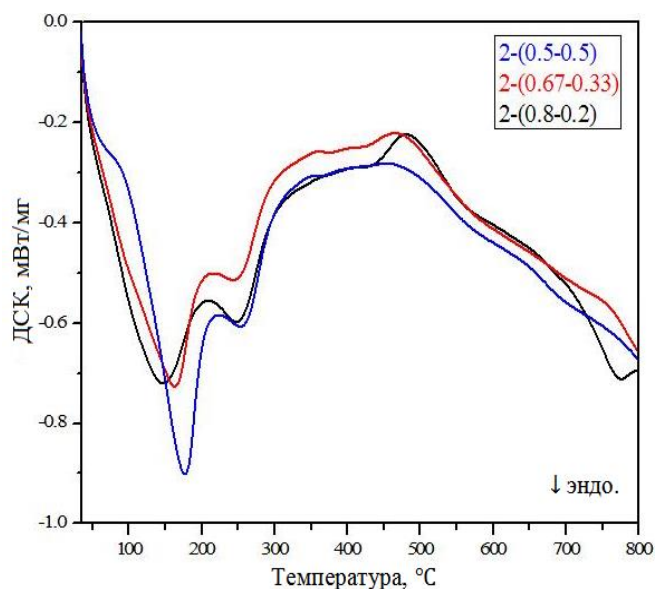
Таблица 10 – Данные рентгеноструктурных исследований ZFG-СТГ с различными соотношениями $Fe^{3+}:Ga^{3+}$

Соотношение $Zn^{2+}:[Fe^{3+}:Ga^{3+}]$	Параметры ячейки, нм			Размер кристаллитов	
	a , нм	c , нм	d_{003} , нм	D_a , нм	D_c , нм
2:[0.8:0.2]	0.3125	2.3065	0.7688	29.9	27.9
2:[0.67:0.33]	0.3123	2.2948	0.7649	20.8	27.3
2:[0.5:0.5]	0.3115	2.3065	0.7688	21.3	26.4

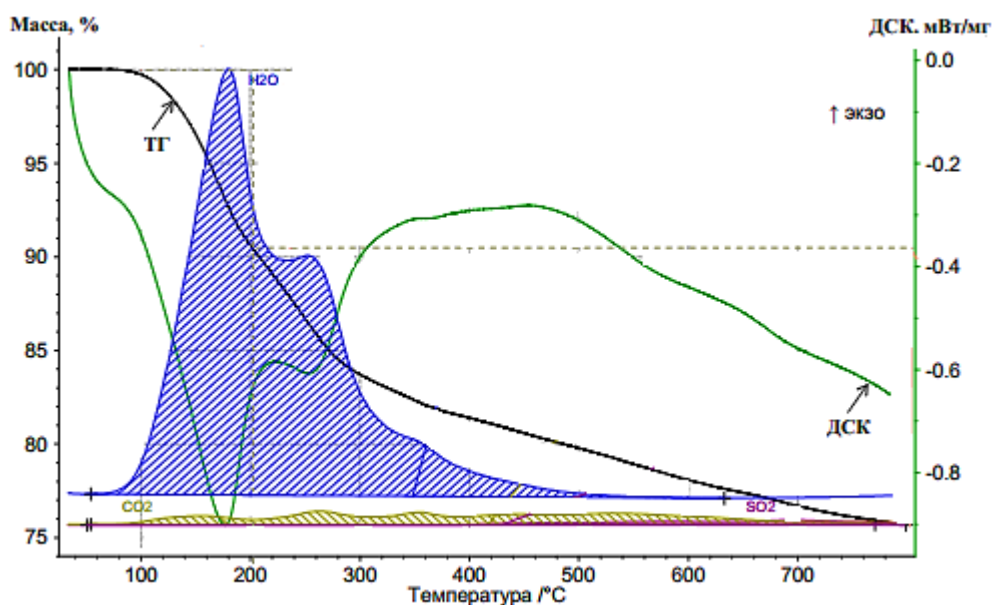
Термический анализ ZFG-СТГ

ДСК кривые образцов ZFG-СТГ с различными соотношениями $Fe^{3+}:Ga^{3+}$ и ТГА/ДСК/МС кривые образца ZFG-СТГ 2:[0.5:0.5] показаны на рисунке 21а и 21б, соответственно.

Из данных ДСК (рисунок 21а) можно сделать вывод, что максимальный эндотермический эффект наблюдается для образца ZFG-СТГ с молярным соотношением 2:[0.5:0.5]. Этот результат хорошо согласуется с полученными рентгенограммами на рисунке 20, показывающими, что ZFG-СТГ с соотношением 2:[0.5:0.5] имеет наилучшую структуру среди этих образцов. Поэтому образец с такой стехиометрией был выбран для приготовления композитов на основе полиуретана и изучения их огнезащитных и механических свойств.



а



б

Рисунок 21 – (а) ДСК кривые образцов ZFG-СТГ; (б) ТГА/ДСК/МС кривые образца ZFG-СТГ 2:[0.5:0.5]

На кривой ДСК можно выделить три стадии потери массы [2] с суммарной потерей массы равной 24.3 % (рисунок 21б). Область низких температур (до 100 °С) соответствует удалению физически адсорбированной воды (потеря массы 0.2 %). Следующая область, которая

находится в диапазоне температур от 100 до 200 °С, в основном связана с удалением межслойной воды с потерей массы 10.3 %. Область высоких температур (от 200 до 800 °С) соответствует массовой потере воды, образующейся в результате разложения гидроксидов с образованием воды и оксидов металлов, и выходу CO₂, SO₂ из межслойных анионов. Эта стадия соответствует второму эндотермическому пику с потерей 13.8 % массы.

Исследование локальной структуры ZFG-СТГ методом Мёссбауэровской спектроскопии

Мессбауэровские спектры синтезированных образцов ZFG-СТГ представлены на рисунке 22. В работе для каждого спектра определялись изомерный сдвиг (химический сдвиг) (δ) и квадрупольное расщепление (Δ).

Все три спектра идентичны: с одинаковым химическим сдвигом (δ) в диапазоне от 0.35 до 0.36 мм/с и квадрупольным расщеплением (Δ) 0.67 – 0.70 мм/с. Из данных экспериментов можно сделать вывод, что во всех исследованных образцах ионы Fe³⁺ находятся в октаэдрическом кислородном окружении [121] [107], независимо от концентрации железа в исследованном диапазоне концентраций.

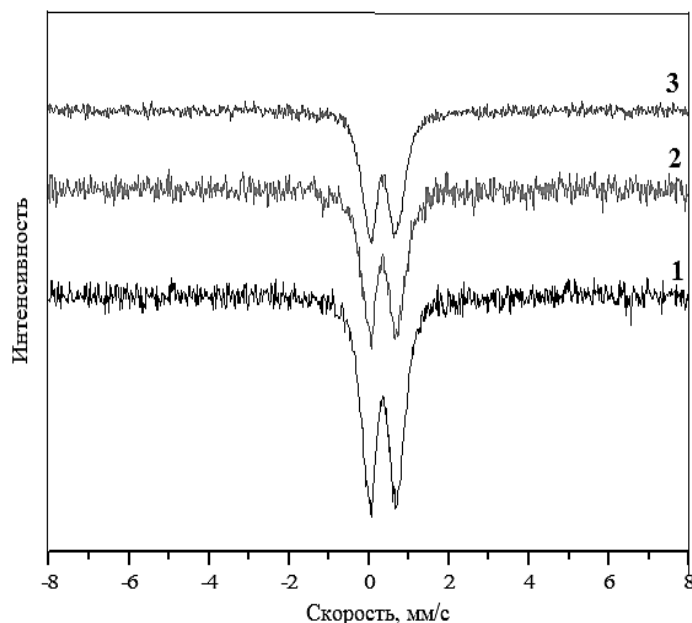


Рисунок 22 – Мессбауэровские спектры ZFG-СТГ образцов

1 – (2:[0.8:0.2]); 2 – (2:[0.67:0.33]); 3 – (2:[0.5:0.5])

3.1.3 Синтез и исследование характеристик новой системы магния-железа-галлия (MFG-СТГ)

Синтез MFG-СТГ

Образцы MFG-СТГ с молярными соотношениями M^{II+}:M^{III+} = (2:1) и различными соотношениями [Fe³⁺:Ga³⁺]: [0.8:0.2], [0.67:0.33] и [0.5:0.5] были синтезированы методом

совместного осаждения. Требуемое количество солей Mg^{2+} , Fe^{3+} и Ga^{3+} растворяли в дистиллированной воде. Следующие этапы процесса синтеза проводили аналогично процессу синтеза MgAl-СДГ, описанному в пункте 3.1.1.

Исследование полученных образцов MFG-СТГ

Рентгеноструктурные исследования MFG-СТГ

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов MFG-СТГ показал, что их структура соответствует структуре СДГ. На рентгенограммах (рисунок 23) присутствуют типичные для данных систем рефлексы (003), (006), (012), (015), (110), (113) [116] [117]. Одновременно видно, что интенсивность пиков увеличилась с уменьшением количества катиона железа Fe^{3+} , что обусловлено увеличением кристалличности у синтезированных образцов. Это можно объясняться тем, что иона Fe^{3+} обладает более большим ионным радиусом по сравнению с радиусом иона галлия Ga^{3+} [118], поэтому увеличение количества Fe^{3+} можно приводить к искажению октаэдрической структуры у СДГ, в результате этого уменьшается их кристалличность.

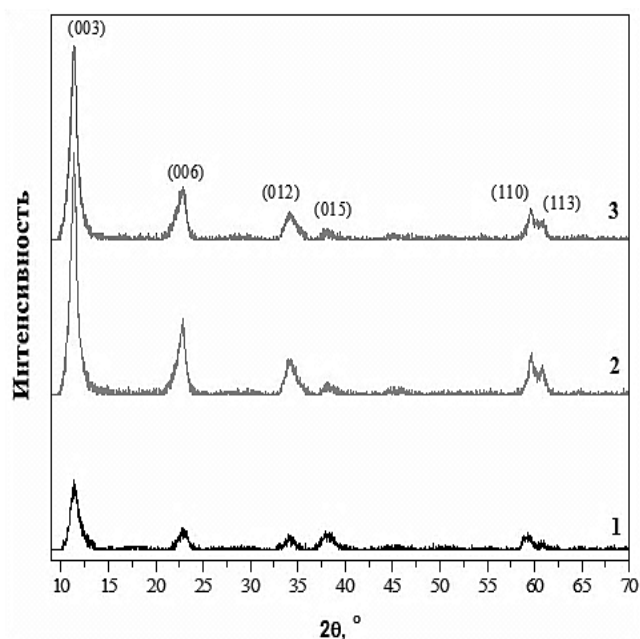


Рисунок 23 – Рентгенограммы MFG-СТГ

1 – (2:[0.8:0.2]); 2 – (2:[0.67:0.33]); 3 – (2:[0.5:0.5])

Таблица 11 – Данные рентгеноструктурных исследований MFG-СТГ с различными соотношениями $Fe^{3+}:Ga^{3+}$

Соотношение $Mg^{2+}:[Fe^{3+}: Ga^{3+}]$	Параметры ячейки, нм			Размер кристаллитов	
	a, нм	c, нм	d_{003} , нм	D_a , нм	D_c , нм
2:[0.8:0.2]	0.3116	2.3261	0.7754	17.9	9.2

2:[0.67:0.33]	0.3100	2.3261	0.7754	15.0	10.2
2:[0.5:0.5]	0.3096	2.3340	0.7780	14.8	11.6

Из данных таблицы 11 видно уменьшение параметра a в результате уменьшения доли катиона железа (III), обладающего большим ионным радиусом. Изменение межплоскостного расстояния d_{003} , и следовательно, параметра c связано с присутствием различного количества и типа межслоевых анионов и молекул воды в разных образцах. Также наблюдается изменение размеров кристаллитов образцов во всех направлениях при изменении молярных соотношениях $[\text{Fe}^{3+}:\text{Ga}^{3+}]$. Размеры кристаллитов всех образцов не превышает 17.9 нм в направлении a и 11.6 нм в направлении c . Изменение значения D_a , D_c может быть связано с изменением прочности связи между слоями [119].

Термический анализ MFG-СТГ

На рисунке 24 показаны ДСК кривые образцов MFG-СТГ с различными соотношениями $\text{Fe}^{3+}:\text{Ga}^{3+}$ и ТГА/ДСК/МС кривые образца MFG-СТГ 2:[0.67:0.33] при термическом разложении.

Из рисунка 24а наблюдается максимум эндотермического эффекта при разложении образца с соотношением 2:[0.67:0.33] среди синтезированных образцов. Этот результат хорошо согласуется с рентгенограммами на рисунке 23, что MFG-СТГ 2:[0.67:0.33] имеет лучшую структуру среди данных образцов. Поэтому было выбрано данное соотношение в дальнейшем для получения композитов MFG-СТГ/ПУ и исследований их огнестойких и механических свойств.

Термическое разложение образцов СТГ характеризуется трехступенчатым процессом с общей потерей массы 32.5 %. Первая стадия (до 100°C) – это удаление физически адсорбированной воды (потеря массы 0.3 %). Вторая стадия, от 100 до 260°C, представляет собой удаление межслойной воды (потеря массы 11.4 %) и соответствует первому эндотермическому пику примерно при 220°C. Заключительная стадия, от 260 до 800°C, соответствует потере массы воды, образующейся в результате разложения гидроксидов с образованием оксидов металлов, и выходу CO_2 , SO_2 из межслойных анионов (потеря массы 20.8 %). Эта стадия характеризуется вторым эндотермическим пиком.

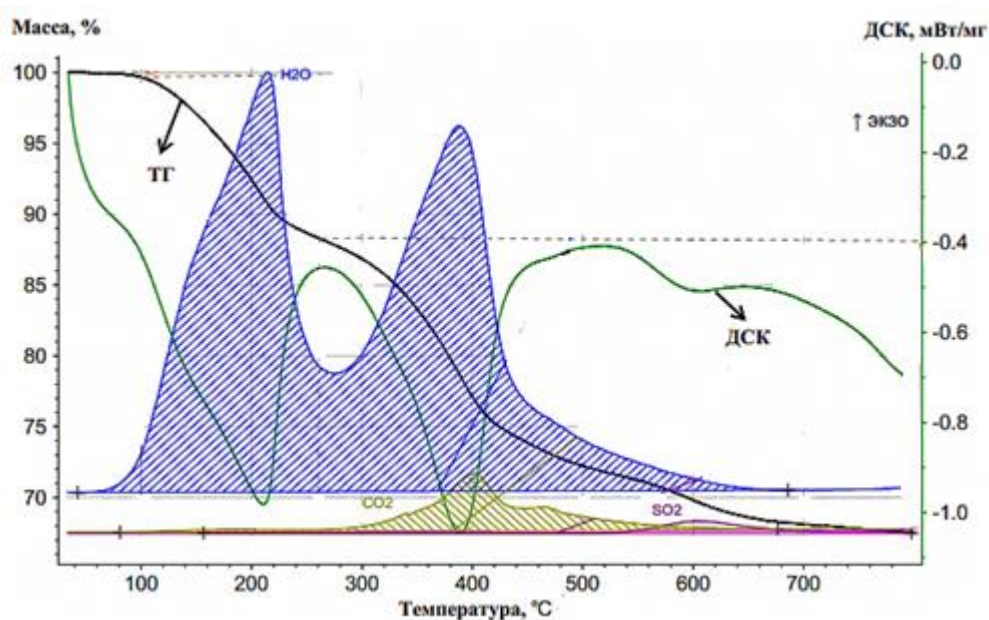
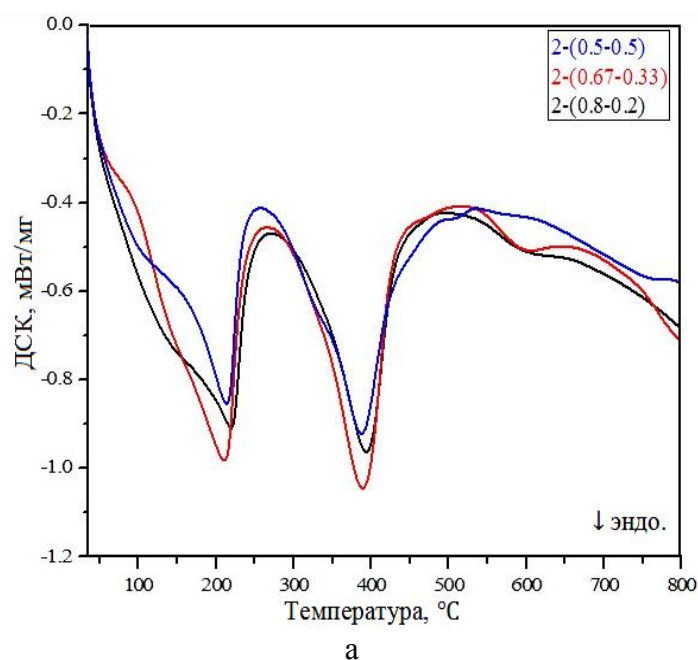


Рисунок 24 – (а) ДСК кривые образцов MFG-СТГ; (б) ТГА/ДСК/МС кривые образца MFG-СТГ 2:[0.67:0.33]

Сканирующая электронная микроскопия

Морфологические особенности распределения порошкообразных слоистых гидроксидов и элементов (Mg, Fe и Ga) в MFG-СТГ образце с молярным соотношением 2:[0.67:0.33] были исследованы методом СЭМ с использованием EDX. Результаты исследования представлены на рисунке 25.

Образец состоит из мелких дискообразных частиц, размер которых в основном составляет не более 5 мкм. Размер агрегатов, образовавшихся в результате коагуляции, составляет около 20-30 мкм (рисунок 25а). Для дальнейшего изучения распределения Mg, Fe и Ga в этом образце

были выполнены EDX-измерения. Спектр EDX ясно показал, что Mg, Fe и Ga распределены в образце довольно равномерно (рисунок 25б, в, г).

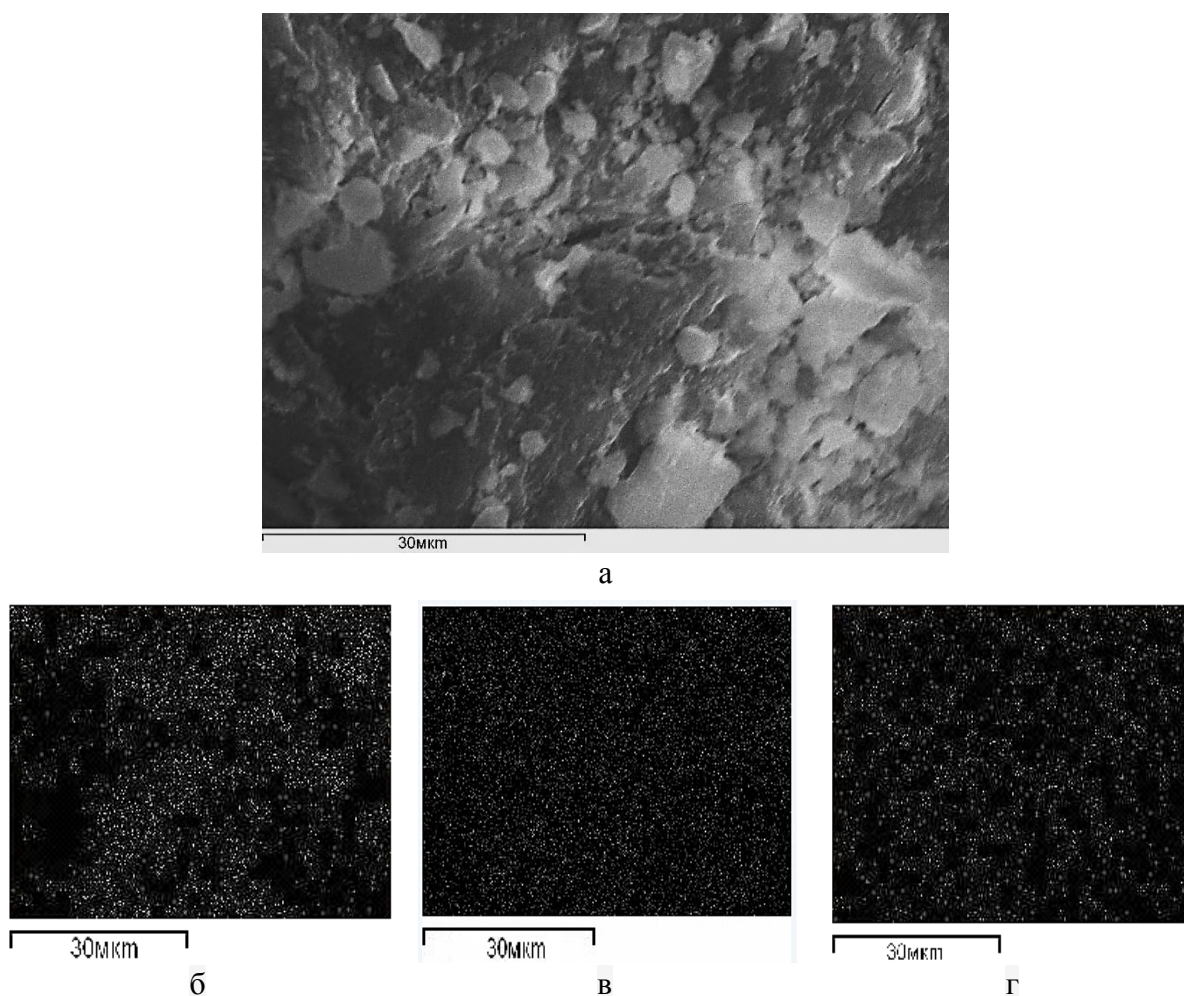


Рисунок 25 – Фотографии СЭМ образца (а) MFG-СТГ 2:[0.67:0.33], (б) распределение Mg, (в) распределение Fe, (г) распределение Ga

3.2 Исследование полученных композитов на основе ПУ

3.2.1 Исследование огнестойкости полученных материалов на основе ПУ

Испытание полиуретана и полиуретановых композитов на огнестойкость проводилось в соответствии с ГОСТ 27484-87. Огнестойкость полиуретана и его композитов оценивали по изменению потери массы образца при воздействии пламенем в течение 30 секунд по сравнению с этим значением для чистого полиуретана (ПУ-0).

Огнестойкость ПУ/MgAl-СДГ композитов

В качестве антипирена применяли MgAl-СДГ с соотношением ионов (2:1) в количестве 1, 3 и 5 масс. %, а Mg(OH)₂ – 1 масс. %. Результаты испытания показаны на рисунке 26.

На рисунке 26а можно наблюдать эффективное воздействие MgAl-СДГ на процесс горения: потеря массы образцов уменьшается с увеличением количества MgAl-СДГ, вводимого в полиуретан (рисунок 26а), т.е. сгорает меньшее количество полимера. Так введение 5 масс. % MgAl-СДГ в полимерную матрицу приводит к снижению потери массы на 47 % (с 0.300 до 0.159 г). Кроме того, из рисунка 26б видно, что применение 1 масс. % Mg(OH)₂ в ПУ приводит к уменьшению потери массы на 10 % (с 0.300 до 0.267 г) образцов при сжигании, в то время как использование MgAl-СДГ в том же количестве приводит к уменьшению на 35.7 % (от 0.300 до 0.193 г). Таким образом, MgAl-СДГ более эффективный антипирен чем с Mg(OH)₂.

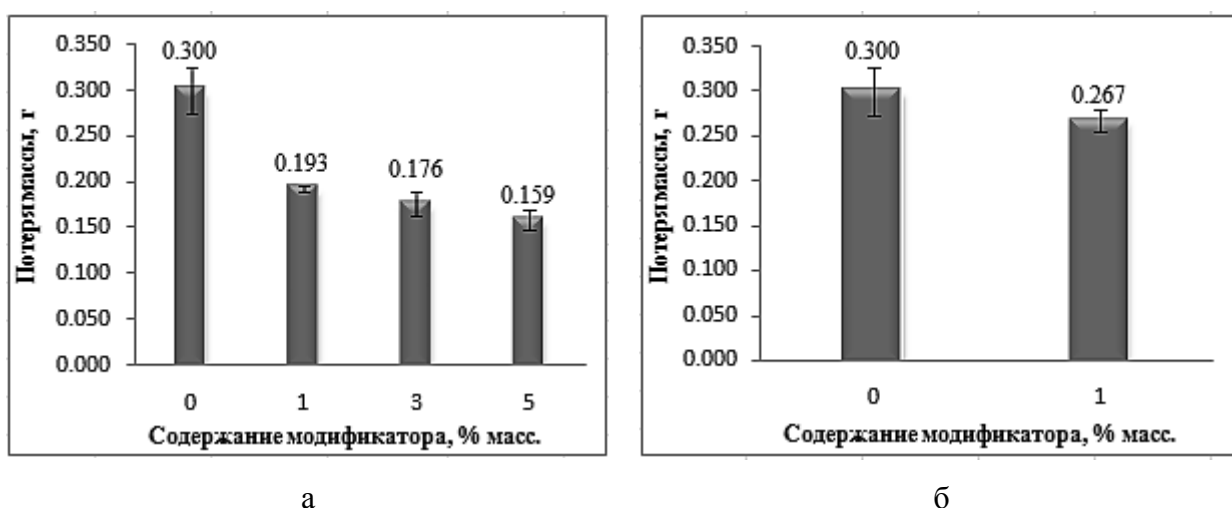


Рисунок 26 – Потеря массы при горении ПУ с MgAl-СДГ (а), Mg(OH)₂ (б)

Механизм действия СДГ в качестве антипирена можно описать следующим образом. С одной стороны, подобно механизму действия гидроксидов металлов, реакция разложения СДГ является эндотермической, поэтому во время горения они отводят тепло от огня, замедляя процесс пиролиза полимерных материалов. Кроме того, большое количество воды, выделяющейся в процессе разложения СДГ, разбавляет кислород и горючие газы, окружающие место, в котором происходит разложение полимера, таким образом предотвращая протекание экзотермических радикальных реакций в зоне горения. Образующаяся вода также уменьшает количество дыма, выделяющегося при горении. Кроме того, оксиды металлов, которые являются продуктами разложения СДГ, играют роль негорючего (защитного) слоя на поверхности материала, защищающего подложку [5].

С другой стороны, в отличие от простых гидроксидов металлов, в межслойном пространстве СДГ содержится много молекул воды, которые высвобождаются перед разложением гидроксидов металлов. Следовательно, это приводит к повышению огнезащитной эффективности СДГ по сравнению с простых гидроксидами металлов.

В качестве антипирена использовали впервые синтезированный ZFG-СТГ с соотношением ионов 2:[0.5:0.5] в количестве 1, 3 и 5 масс. %. Результаты испытания представлены на рисунке 27.

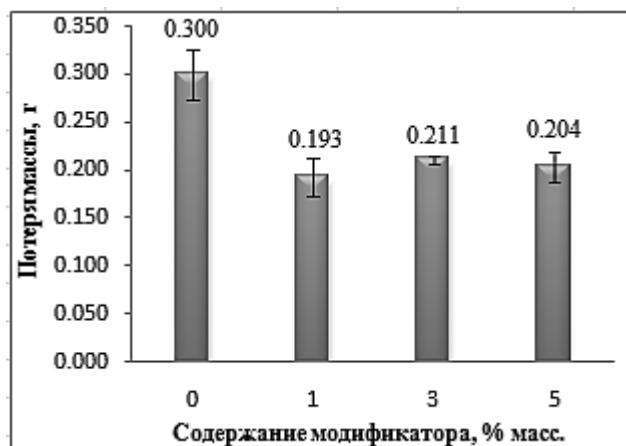


Рисунок 27 – Потеря массы композитов при горении в зависимости от количества ZFG-СТГ

Синтез композита ПУ/СТГ с 1 масс. % ZFG-СТГ привел к снижению на 35.7 % потери массы композитов при горении, по сравнению с чистым ПУ, с 0.300 до 0.193 г.

Дальнейшее увеличение содержания СТГ до 5 масс. % не привело к существенному изменению огнезащитных свойств образцов.

Огнестойкость ПУ/MFG-СТГ композитов

Использованы в качестве антипирена MFG-СТГ с соотношением ионов 2:[0.67:0.33] в количестве 1, 3 и 5 масс. %. Результаты испытания представлены на рисунке 28.

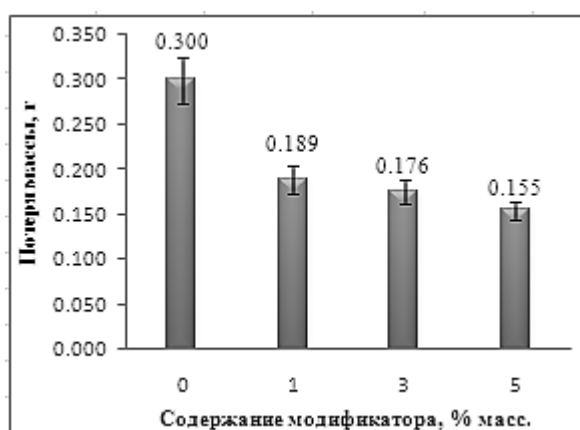


Рисунок 28 – Потеря массы композитов при горении в зависимости от количества MFG-СТГ

Потеря массы образца при воздействии пламени уменьшается с увеличением содержания MFG-СТГ в широком диапазоне концентраций. После введения 5 масс. % СТГ в

полиуретановую матрицу потеря массы уменьшается практически в два раза на 48.3 %, с 0.300 до 0.155 г по сравнению с образцом без антипирена.

Таким образом, в работе обнаружено, что наибольшая огнестойкость была получена при введении 5 масс. % MFG-СТГ в полимерную матрицу ПУ. Из этого эксперимента сделан вывод, что MFG-СТГ является самым эффективным антипиреном в своем классе слоистых гидроксидов. Поэтому дальнейшее исследование было посвящено именно MFG-СТГ.

3.2.2 Исследование механических свойств полученных материалов на основе ПУ

Наиболее важные механические параметры полимера и полимерных композитов – это жесткость и предел прочности. Жесткость оценивается по показателю твердости и степенью деформации при растяжении.

В работе были определены механические свойства ПУ и его композитов, такие как твердость, деформация и предел прочности при растяжении, модуль Юнга. Также определена плотность образцов методом гидростатического взвешивания.

Механические свойства MgAl-СДГ/ПУ композитов

Механические свойства ПУ и MgAl-СДГ/ПУ композитов представлены в таблице 12 и на рисунке 29.

Таблица 12 – Твердость по Шору А полиуретана и его композитов с MgAl-СДГ

Содержание MgAl-СДГ, масс. %.	Твердость по Шору А
0	91.3 ± 0.5
1	95.5 ± 0.2
3	95.6 ± 0.4
5	95.4 ± 0.1

У полиуретана плотность равна 1.13 г/см³. После добавления MgAl-СДГ в полиуретан плотность композитов на основе полиуретана не изменилась. Однако, прочность при растяжении и модуль Юнга увеличились.

Предел прочности при растяжении и твердость полиуретана с 1 масс. % MgAl-СДГ повышаются на 24.8 % (с 21.0 до 26.2 МПа) и 4.6 % (с 91.3 до 95.5), соответственно. Последующее увеличение содержания модификатора приводит к снижению прочности композитов на разрыв. Кроме того, модуль Юнга увеличивается с 36.4 до 56.1 МПа, а относительное удлинение при разрыве снижается с 581.5 до 336.5 %, соответственно, при введении 3 масс. % СДГ в полимерную матрицу.

В результате введения модификатора в полиуретан трансформируется надмолекулярная структура полимерной матрицы, что приводит к изменению физико-механических характеристик композитов на основе полиуретана. Улучшение механических свойств композитов при низком содержании СДГ можно объяснить сильными межфазными взаимодействиями между гидроксильными группами (-ОН) у СДГ и полярными группами полиуретановых цепей. При превышении оптимального содержания СДГ механические свойства композиционных материалов снижаются. Это может быть связано с образованием агрегатов модификатора в полиуретановой матрице. Эти изменения будут подробно рассмотрены в разделе 3.3.

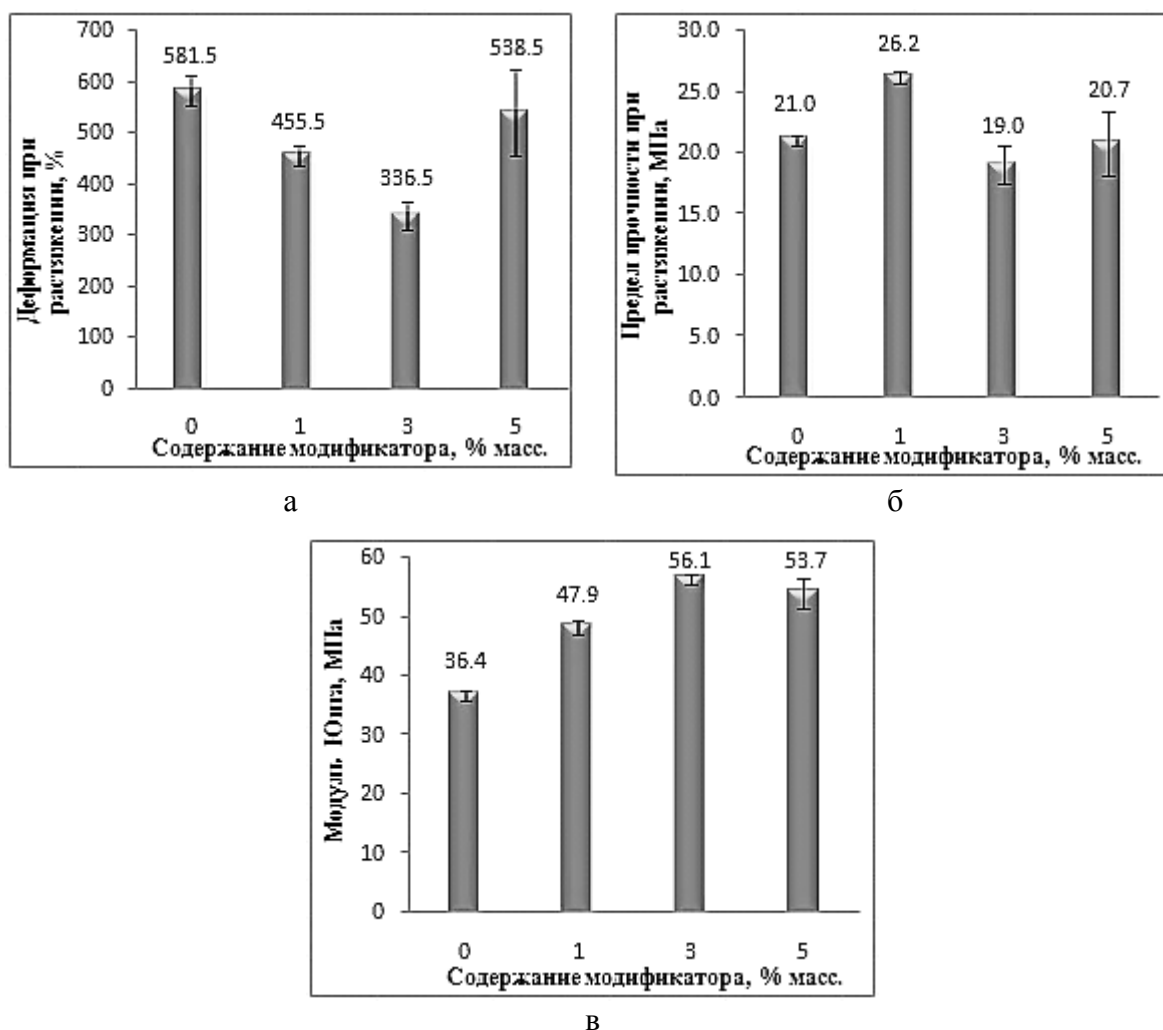


Рисунок 29 – Механические свойства ПУ и MgAl-СДГ/ ПУ композитов:

а – Деформация при растяжении, %; б – Предел прочности при растяжении, МПа;

в – Модуль Юнга, МПа

Кроме того, считается, что частицы модификатора, включенные в полимерную матрицу, являются структурообразующими центрами (зародышеобразующими агентами). Они изменяют свойства композиционных материалов за счет изменения размера полимерных зерен, который

зависит от количества изолирующих центров в полимере. Установлено, что размер зерен полимера уменьшается при добавлении модификатора к полимеру в оптимальном содержании, следовательно, перемещение макромолекул относительно друг друга становится более затруднительным. В результате улучшаются механические свойства материалов. Когда количество модификатора превышает оптимальное, образуются агрегаты. Эти образовавшиеся агрегаты имеют большой размер, что приводит к уменьшению числа изолирующих центров, что, как следствие, приводит к увеличению размера зерен полимера и снижению механических свойств материалов [102] [136].

На основании экспериментальных результатов, представленных в этой части, опубликована статья [122].

Механические свойства ПУ и ZFG-СТГ /ПУ композитов

В таблице 13 и на рисунке 30 приведены результаты исследования механических свойств ZFG-СТГ/ПУ композитов в зависимости от концентрации модификатора.

Таблица 13 – Твердость по Шору А ПУ и ZFG-СТГ/ПУ композитов

Содержание ZFG-СТГ, масс. %	Твердость по Шору А
0	91.3 ± 0.1
1	95.7 ± 0.5
3	95.6 ± 0.3
5	93.8 ± 0.4

Твердость композитов увеличивается на 4.8 %, с 91.3 до 95.7 (таблица 13) при добавлении 1 масс. % СТГ в полиуретановую матрицу. Увеличение содержания СТГ до 5 масс. % привело к снижению твердости композитов. Также наблюдалось аналогичное изменение предела прочности при растяжении. Полиуретановые композиты с 1 масс. % СТГ указывают наилучший показатель прочности при растяжении (28.3 МПа, рисунок 30б). Также можно видеть, что модуль Юнга увеличивается (рисунок 30в) на 55.8 %, с 36.4 до 56.7 МПа, с увеличением содержания СТГ.

Кроме того, результаты измерения плотности показали, что плотность композитов ZFG-СТГ/ПУ не изменилась по сравнению с плотностью чистого ПУ (1,13 г/см³).

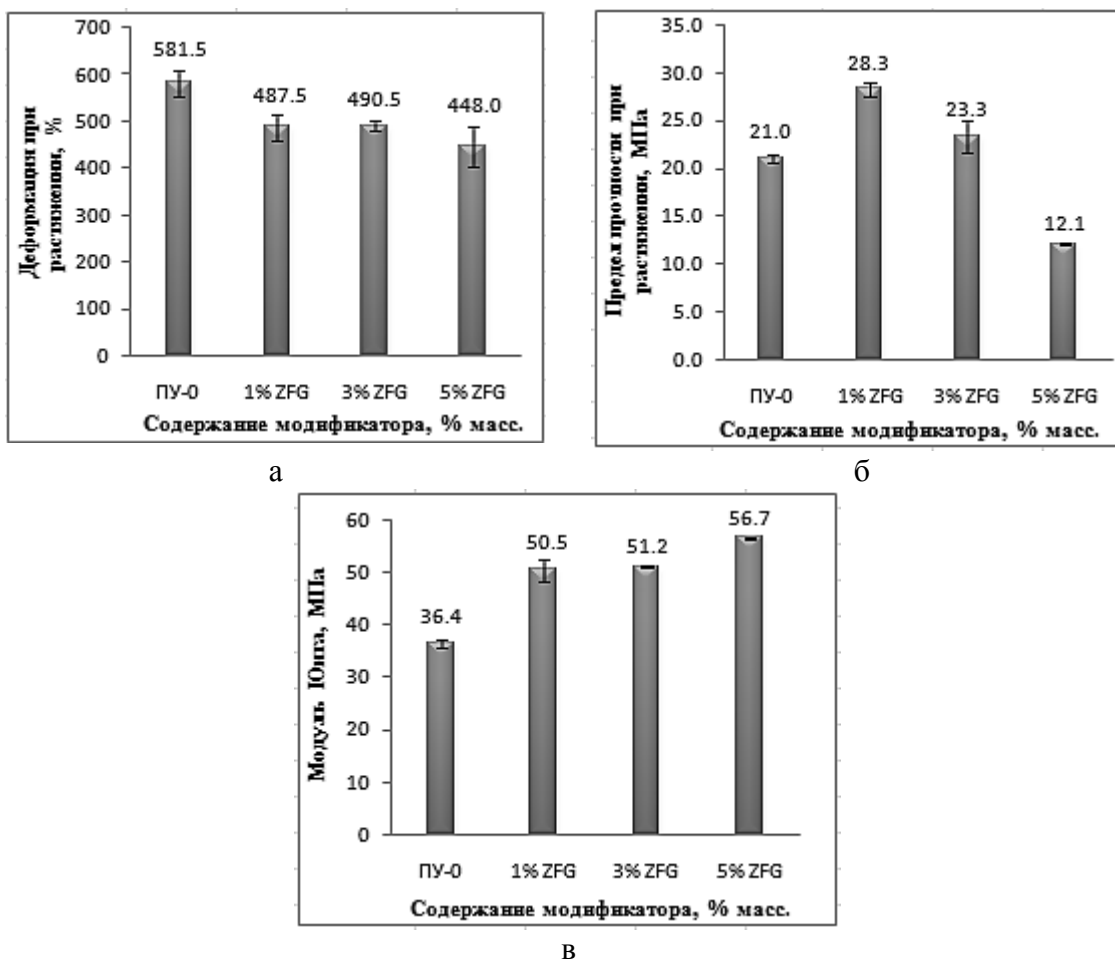


Рисунок 30 – Механические свойства ПУ и ZFG-СТГ/ПУ композитов:

а – Деформация при растяжении, %; б – Предел прочности при растяжении, МПа;

в – Модуль Юнга, МПа

Механические свойства MFG-СТГ/ПУ композитов

У полимерных материалов на основе ПУ определены механические характеристики (таблица 14, рисунок 31), такие как плотность, твердость по Шору А, степень деформации, предел прочности при растяжении и модуль Юнга.

Таблица 14 – Твердость по Шору А ПУ и MFG-СТГ/ПУ композитов

Содержание MFG-СТГ, масс. %	Твердость по Шору А
0	91.3 ± 0.1
1	96.2 ± 0.2
3	96.2 ± 0.3
5	95.4 ± 0.5

Введение MFG-СТГ в ПУ привело к изменению его твердости, модуля Юнга и предела прочности при растяжении, но не привело к изменению плотности.

В результате модификация ПУ частицами MFG-СТГ увеличивает твердость материала до 96.2 (на 5.4 %). Чистый полиуретан имеет предел прочности при растяжении 21.0 МПа и модуль Юнга 36.4 МПа. После введения MFG-СТГ в полиуретановую матрицу предел прочности полиуретановых композитов с 3 масс. % СТГ увеличивается до 27.3 МПа. Дальнейшее увеличение содержания СТГ до 5 масс. % не привело к существенному изменению предела прочности при растяжении. Модуль Юнга увеличивается с увеличением содержания СТГ, с 36.4 МПа для ПУ-0 до 51.0 МПа для композитов с 5 масс. % СТГ (увеличивается на 40.1 %).

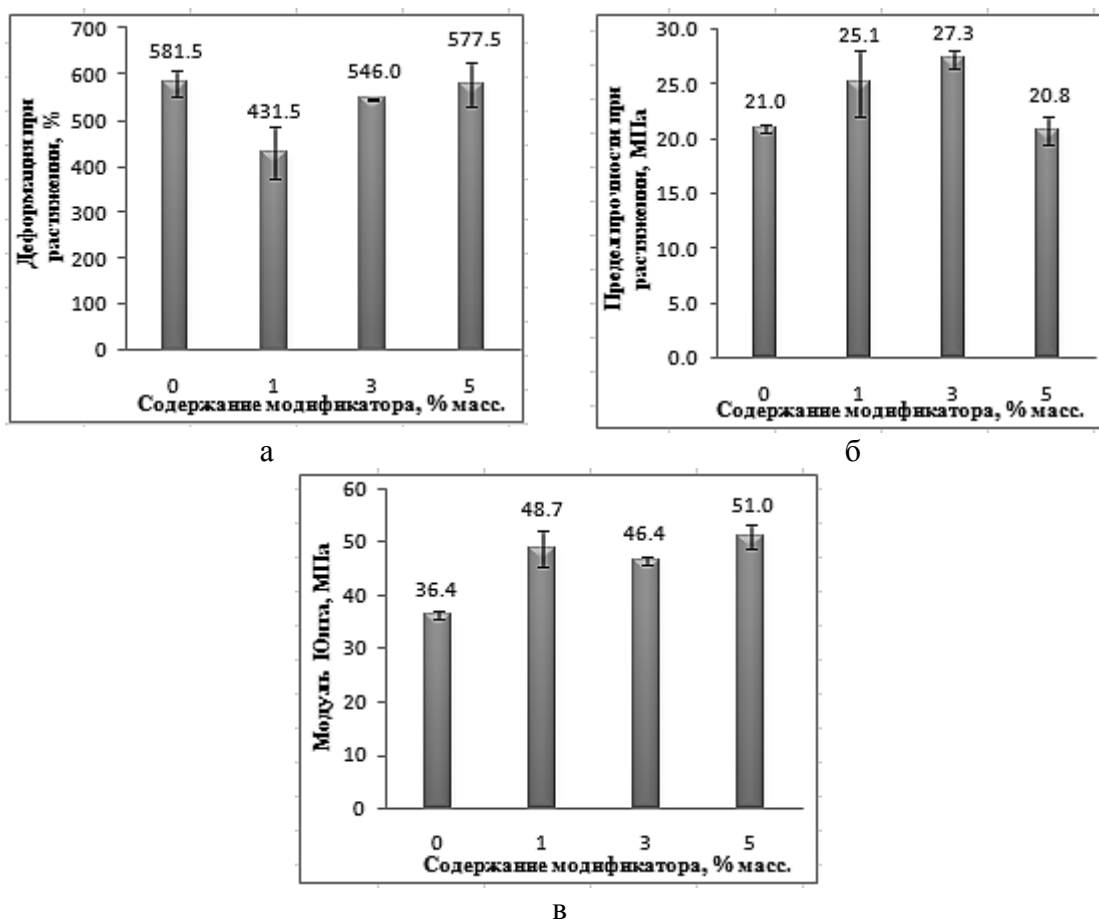


Рисунок 31 – Механические свойства ПУ и MFG-СТГ/ПУ композитов:

- а – Деформация при растяжении, %; б – Предел прочности при растяжении, МПа;
в – Модуль Юнга, МПа

Таким образом, в работе было получено улучшение механических свойств композитов на основе полиуретана при низком содержании модификатора (до 5 масс. %). По сравнению с чистым полиуретаном прочность на разрыв и модуль Юнга композитов на основе полиуретана были увеличены до 28.3 и 56.7 МПа при 1 и 3 масс. % ZFG-СТГ, соответственно, в то время как плотность композитов не изменилась.

3.3 Исследование характеристик ПУ при введении СДГ

В этой части были исследованы изменения ПУ при введении в него MFG-СТГ (как представителя исследуемых слоистых гидроксидов).

3.3.1 Исследование композитов методом рентгеноструктурного исследования

Одним из наиболее важных факторов при производстве композиционных материалов на основе полимеров, содержащих порошкообразные антипирены, является равномерное распределение частиц добавки в полимерной матрице. В данной работе распределение частиц антипирена в полимерной матрице изучалось методами сканирующей электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей.

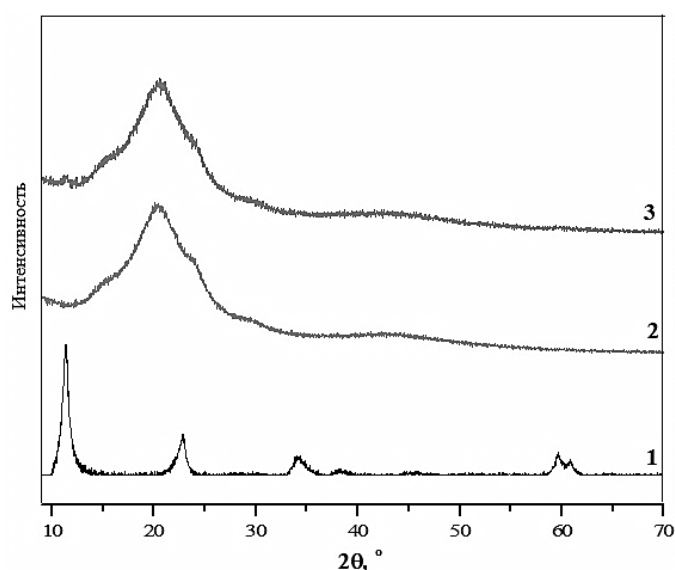


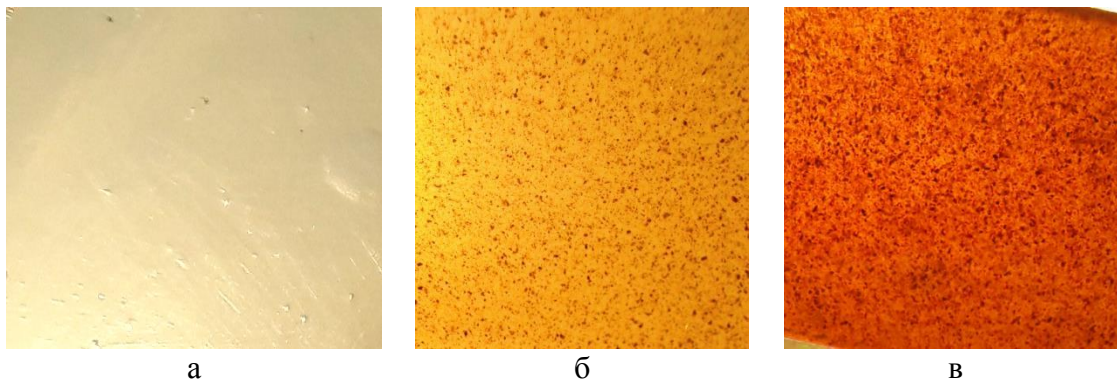
Рисунок 32 – Рентгенограмма MFG-СТГ 2:[0.67:0.33] (1);
ПУ-0 (2); MFG-СТГ (5 масс. %)/ПУ (3)

На рисунке 32 показаны рентгенограммы чистого ПУ, MFG-СТГ и ПУ с 5 масс. % MFG-СТГ. Из рентгенограмм видно, что чистый полиуретан имеет аморфную структуру с широким пиком при $2\theta = 20^\circ$, что связано с межплоскостным расстоянием, соответствующим ароматическим кольцам цепи [123].

Также установлено, что добавление MFG-СТГ до 5 масс. % в матрицу ПУ не привело к изменению рентгенограмм. Рентгенограммы чистого ПУ и композитов почти одинаковые, дифракционные пики MFG-СТГ не появились в композитах. Отсутствие дифракционных пиков добавок в рентгенограммах композитов обусловлено фазовой чувствительностью дифрактометра равного 5 % к индивидиальной фазе.

3.3.2 Исследование распределения частиц антипиренов в объеме композитов

На рисунке 33 представлены фотографии ПУ-0 и MFG-СТГ/ПУ композита. Из рисунка 33б и 33в видно, что частицы MFG-СТГ были достаточно равномерно распределены в объеме полиуретановой матрице.



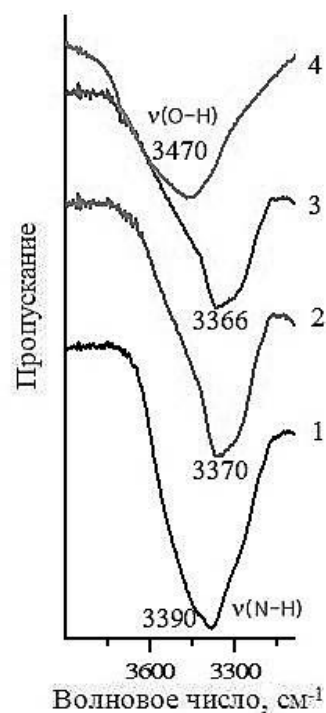
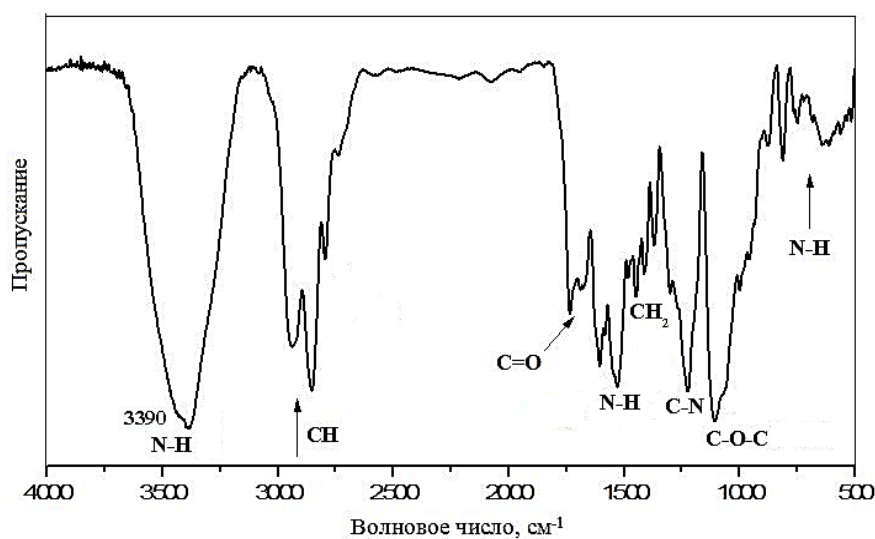
а
б
в
Рисунок 33 – Изображение ПУ-0 (а); MFG-СТГ (1 масс. %)/ПУ (б);
MFG-СТГ (5 масс. %)/ПУ (в)

3.3.3 Исследование композитов методами ИК- и КР-спектроскопии

Изменение надмолекулярной структуры ПУ в результате введения слоистых гидроксидов в полимерную матрицу исследовали с помощью ИК-спектроскопии. Спектры приведены на рисунке 34.

Полоса при 3390 см^{-1} представляет собой валентные колебания NH-групп. Из рисунка 34б видно, что добавление MFG-СТГ к полиуретановой матрице привело к смещению этой полосы в сторону меньшего волнового числа (с 3390 до 3366 см^{-1}) при увеличении содержания СТГ. Это изменение должно быть обусловлено образованием водородных связей между гидроксильными группами слоистых гидроксидов и полярными группами цепей ПУ, что приводит к увеличению длины N-H связи. Следовательно, связь N-H стала слабее, что привело к сдвигу полосы поглощения.

Следовательно, образовавшиеся водородные связи улучшили свойства композитных материалов. Аналогичные результаты также наблюдались авторами работ [67] [124].



а
 Рисунок 34 – (а) ИК спектр ПУ; (б) ИК спектры образцов:
 (1) ПУ-0; (2) ПУ/MFG (1 масс.%); (3) ПУ/MFG (5 масс.%); (4) MFG-CTГ

3.4 Влияние размера частиц MFG-CTГ на огнестойкие и механические свойства полиуретановых композитов

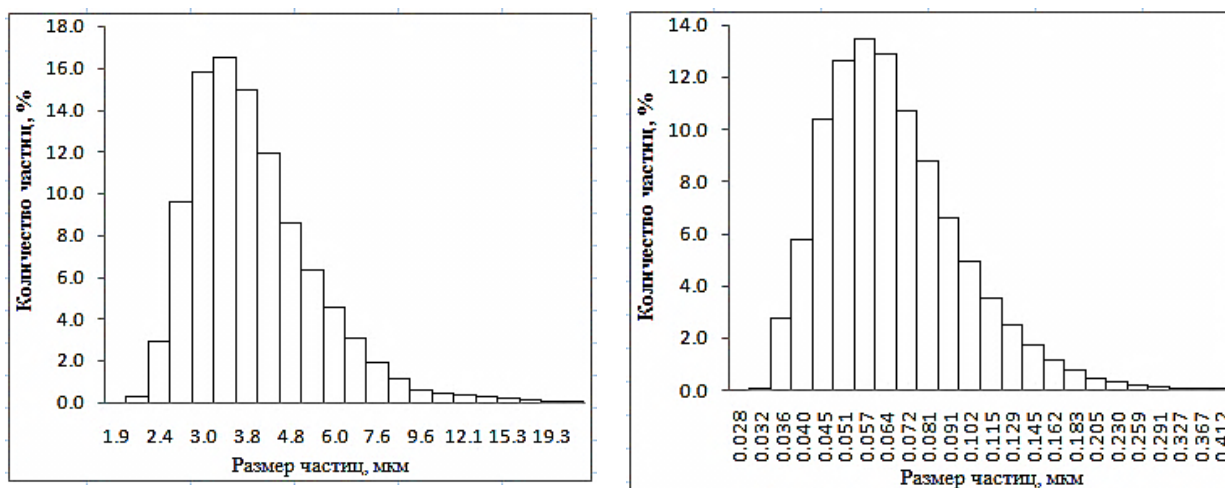
Кроме поведения самого антипирена при термическом разложении, размер его частиц также играет важную роль, влияющую на огнестойкость материалов.

В работе проведено исследование влияния размера частиц MFG-CTГ на огнестойкие и механические свойства композитов на основе ПУ с 5 масс. % MFG-CTГ.

MFG-CTГ после процесса синтеза измельчали до размера менее 0.25 мкм и менее 0.14 мкм, которые в дальнейшем обозначены как MFG-p1 и MFG-p2, соответственно. Процесс измельчения осуществляли в центробежно-планетарной мельнице модели ЭИ с корундовой футеровкой барабанов в течение одной минуты при соотношении массы керамических шариков к образцу (8:1).

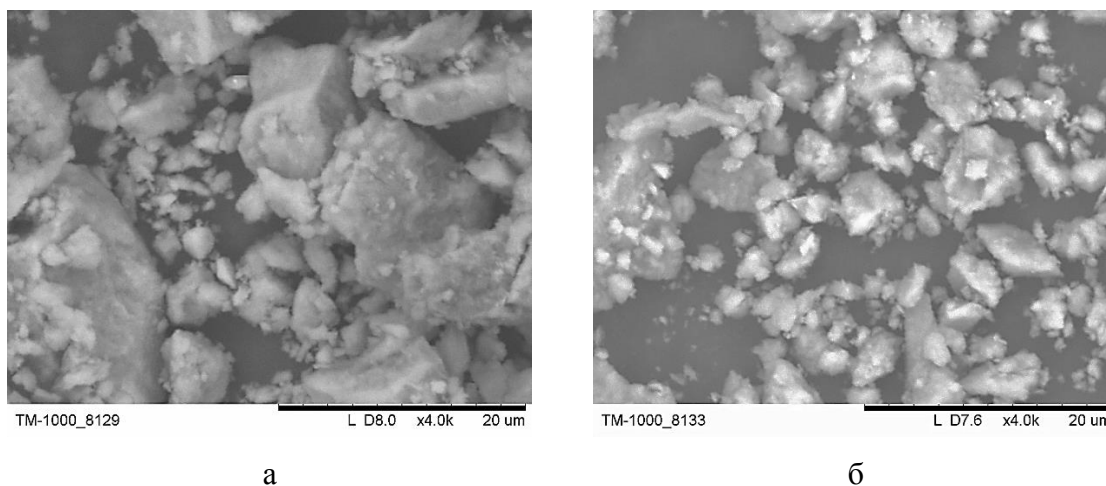
Исследование характеристик разных размер частиц MFG-CTГ методом исследования распределения частиц по размерам и СЭМ

Распределение частиц по размерам и характеристика микроструктуры MFG-p1 и MFG-p2 показаны на рисунке 35 и рисунке 36, соответственно.



а
 б
 Рисунок 35 – Распределение частиц по размерам образцов
 (а) MFG-p1 и (б) MFG-p2

Из рисунка 35 видно, что частицы MFG-СТГ были распределены в широком диапазоне размеров. В соответствии с данными анализа распределения частиц по размерам, MFG-p1 и MFG-p2 характеризовались средним размером частиц 3.5 мкм и 0.06 мкм, соответственно, что означает, что средний размер отличается в 58 раз.



а
 б
 Рисунок 36 – СЭМ изображения образцов MFG-p1 (а) и MFG-p2 (б)

На рисунке 36 показаны СЭМ изображения образцов с разными размерами частиц. На этом рисунке видно, что MFG-p1 содержит крупные частицы, окруженные мелкими, в то время как MFG-p2 характеризуется мелкими частицами, которые имеют тенденцию образовывать агрегаты.

Исследование влияния размера частиц MFG-СТГ на огнестойкость ПУ/MFG-СТГ композитов

Результаты испытания потери массы в результате воздействия открытого игольчатого пламени ПУ и ПУ/MFG-СТГ композитов с разными размерами частиц MFG-СТГ приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Потеря массы в результате воздействия открытого игольчатого пламени ПУ и ПУ/MFG-СТГ композитов

Образец	ПУ-0	ПУ/MFG-p1	ПУ/MFG-p2
Потеря массы, г	0.300	0.155	0.257

Было определено, что использование MFG-p1 с большим размером частиц (3.5 мкм) привело к улучшению огнезащитных свойств композита ПУ/MFG-СТГ. При добавлении MFG-p1 в полимерную матрицу потеря массы образца уменьшается на 48.3 % (с 0.300 до 0.155 г), в то время как при использовании MFG-p2 потеря массы образца уменьшается всего на 14.4 % (с 0.300 до 0.257 г) по сравнению с PU-0. Это можно объяснить тем, что скорость разложения MFG-p2 должна быть намного быстрее, чем скорость разложения MFG-p1. В результате этого привело к выделению большого количества воды за короткое время, что сильно разрушило бы предыдущий защитный слой обугливания, образовавшийся на поверхности материалов в результате разложения СТГ. Следовательно, это привело к снижению огнезащитного действия MFG-p2 в этих композитах. И наоборот, частицы MFG-p1 большего размера постепенно разлагались во время горения, скорость выделения воды была бы медленнее, поэтому защитный слой на поверхности материалов мог бы лучше сохранять свою форму, что, в свою очередь, продемонстрировало бы более эффективное огнезащитное действие в процессе горения материалов [125].

Аналогичные результаты получены авторами работы [126], в которой исследовали влияние размера частиц модифицированного гидроксида алюминия на огнестойкость композитов на основе полиэтилентерефталата. Было установлено, что использование антипирена с размером частиц 10 мкм вызывало лучший эффект, чем использование этого антипирена с размером частиц 0.1 мкм. Добавление антипирена с размером частиц 10 мкм в полимерную матрицу привело к увеличению предельного кислородного индекса с 24.5 до 30.5 и снижению скорости тепловыделения на 45.8 % по сравнению с этими значениями для чистого полимера. При нанесении того же количества антипирена размером частиц 0.1 мкм предельный кислородный индекс увеличился с 24.5 до 28.0, а скорость тепловыделения снизилась всего на 34.0 %.

Исследование влияния размера частиц MFG-СТГ на механические свойства ПУ/MFG-СТГ композитов

В таблице 16 приведены результаты исследования влияния размера частиц MFG-СТГ на механические свойства ПУ/MFG-СТГ композитов.

Таблица 16 – Показатели влияния размера частиц MFG-СТГ на механические свойства ПУ композитов

Образец	ПУ-0	ПУ/MFG-p1	ПУ/MFG-p2
Деформация при растяжении, %	581.5 ± 29	577.5 ± 48.8	610.0 ± 9.2
Предел прочности при растяжении, МПа	21.0 ± 0.4	20.8 ± 1.3	17.2 ± 0.3
Модуль Юнга, МПа	36.4 ± 0.8	51.0 ± 2.3	47.3 ± 0.5
Твердость по Шору А	91.3 ± 0.1	95.4 ± 0.5	93.6 ± 0.5

Из данных таблицы 16 следует, что включение как меньшего, так и большего размера частиц MFG-СТГ в полиуретановую полимерную матрицу привело к увеличению твердости их композитов с 91.3 до 95.4 для ПУ/MFG-p1, и до 93.6 для ПУ/MFG-p2. Кроме того, также наблюдалось увеличение модуля Юнга композитов на 40.1 % и 29.9 % при добавлении MFG-p1 и MFG-p2 к полиуретану, соответственно. ПУ/MFG-p2 показал более низкое значение модуля Юнга, но оно все равно было выше по сравнению с ПУ-0. Также наблюдается, что нет изменений в прочности при растяжении между ПУ-0 и ПУ/MFG-p1, в то время как для композитов с MFG-p2 это значение было снижено с 21.0 до 17.2 МПа.

Таким образом, в работе было приведено исследование влияния размера частиц MFG-СТГ на огнестойкие и механические свойства ПУ/MFG-СТГ композитов. Установлено, что применение частиц MFG-СТГ размером 3.5 мкм приводит к повышению и огнестойкие и механические свойства композитов на основе полиуретана по сравнению с использованием частиц размером 0.06 мкм.

3.5 Влияние облучения на механические и огнестойкие свойства ПУ и полиуретановых композитов

Влияние облучения электронами на механические свойства ПУ и MFG-СТГ/ПУ композитов

Наиболее важными механическими свойствами полимера и полимерных композитов являются жесткость и предел прочности при испытании. Жесткость оценивается как твердость и степень деформации при растяжении.

В этой части работы исследовано влияние облучения электронов высокой энергии с разными дозами на предел прочности и деформацию при растяжении, твердость по Шору А и модуль Юнга ПУ и MFG-СТГ/ПУ композитов.

Результаты исследования механических свойств необлученного и облученного полиуретана и полиуретановых композитов представлены на рисунке 37 и в таблице 17.

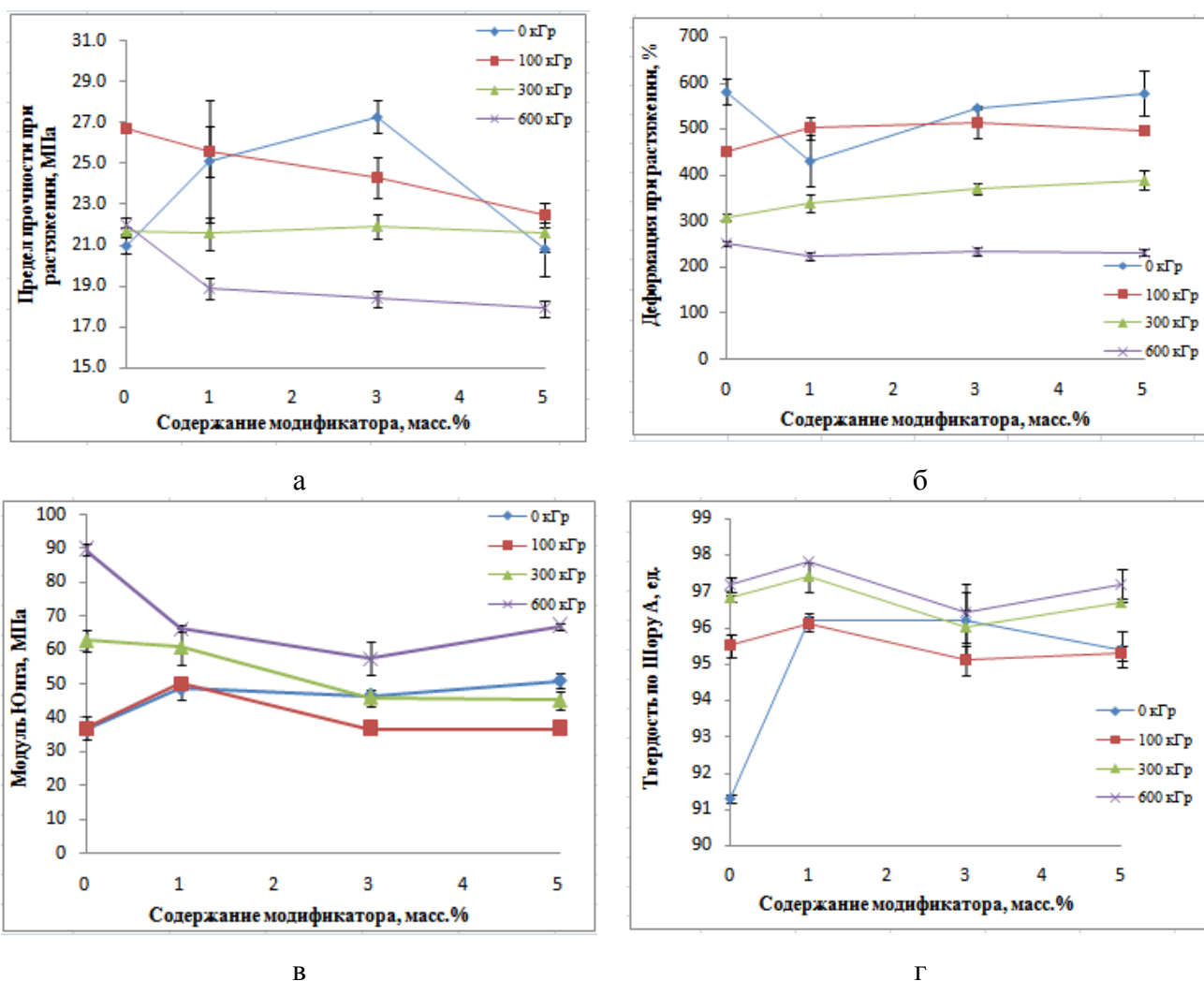


Рисунок 37 – Механические свойства облученных и необлученных ПУ и ПУ композитов

а – Предел прочности при растяжении, МПа; б – Деформация при растяжении, %;

в – Модуль Юнга, МПа; г – Твердость по Шору А

Таблица 17 – Механические свойства облученных и необлученных ПУ и ПУ композитов

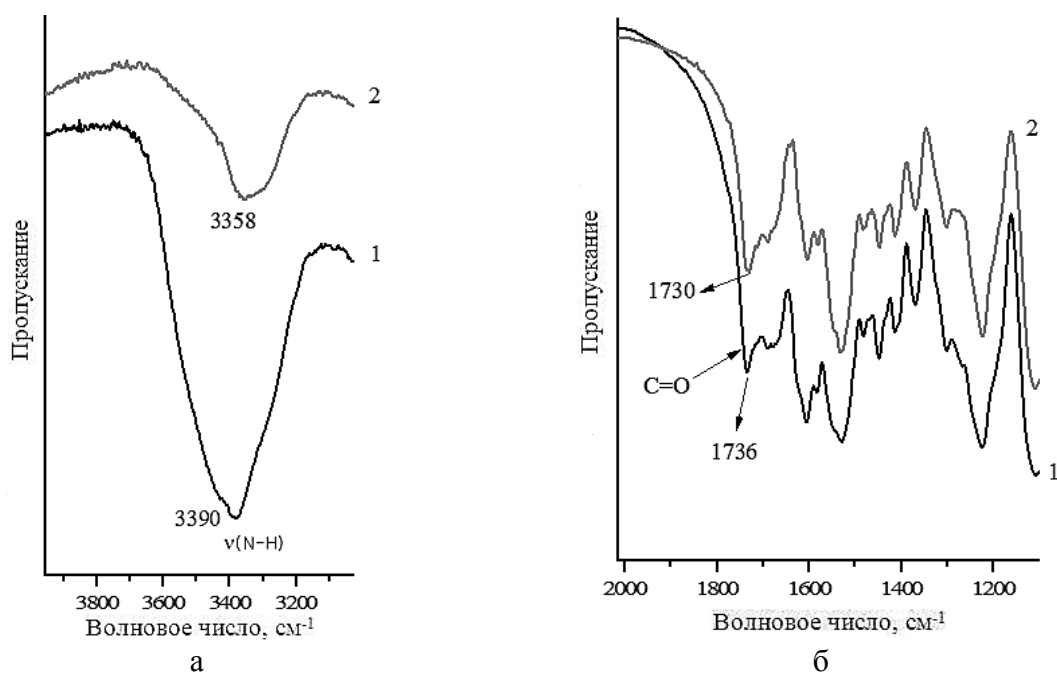
Содержание MFG-СТГ, % масс.	Дозы облучение, кГр	Твердость по Шору А	Предел прочности при растяжении, МПа	Деформация при растяжении, %	Модуль Юнга, МПа
0	0	91.3 ± 0.1	21.0 ± 0.4	581.5 ± 29.0	36.4 ± 0.8
	100	95.5 ± 0.3	26.7 ± 0.1	452.0 ± 7.1	37.0 ± 3.3
	300	96.8 ± 0.1	21.7 ± 0.2	308.5 ± 7.8	62.8 ± 3.3
	600	97.2 ± 0.2	22.0 ± 0.4	251.0 ± 5.7	89.6 ± 1.8
1	0	96.2 ± 0.2	25.1 ± 3.0	431.5 ± 55.9	48.7 ± 3.4
	100	96.1 ± 0.2	25.6 ± 1.2	502.0 ± 24.6	50.2 ± 1.9

	300	97.4 ± 0.4	21.6 ± 0.8	338.7 ± 18.9	61.0 ± 5.2
	600	97.8 ± 0.0	18.9 ± 0.5	222.5 ± 9.2	66.4 ± 1.1
3	0	96.2 ± 0.3	27.3 ± 0.8	546.0 ± 1.4	46.4 ± 0.7
	100	95.1 ± 0.4	24.3 ± 1.0	515.0 ± 35.2	36.6 ± 0.6
	300	96.0 ± 1.0	21.9 ± 0.6	371.7 ± 11.8	45.9 ± 2.5
	600	96.4 ± 0.8	18.4 ± 0.4	234.0 ± 7.5	57.4 ± 4.9
5	0	95.4 ± 0.5	20.8 ± 1.3	577.5 ± 48.8	51.0 ± 2.3
	100	95.3 ± 0.2	22.5 ± 0.6	497.0 ± 10.8	36.7 ± 1.6
	300	96.7 ± 0.0	21.6 ± 0.9	389.0 ± 21.2	45.2 ± 2.6
	600	97.2 ± 0.4	17.9 ± 0.4	231.3 ± 6.8	67.0 ± 1.0

После электронно-лучевой обработки предел прочности при растяжении полиуретана, облученного дозой 100 кГр, увеличивается на 27 %, с 21.0 до 26.7 МПа. Этот эффект упрочнения можно объяснить сшиванием полиуретановой матрицы под воздействием облучения. Из рисунка 37а видно, что прочность при растяжении значительно снижается с увеличением дозы облучения от 100 до 600 кГр. Возможная причина связана с разрушением связей в полимерной матрице [85]. Твердость ПУ увеличивается с 91.3 до 96.8 после облучения дозой 300 кГр. Дальнейшее увеличение дозы облучения не приводит к существенному изменению этого значения (рисунок 37з).

На основании экспериментальных результатов, представленных в этой части, опубликована статья [135].

Влияние облучения электронами на механические свойства ПУ также исследовано методом ИК- и КР-спектроскопии. Спектры ПУ без облучения и с облучением дозой 100 кГр приведены на рисунке 38. Установлено, что облучение электронным пучком вызывало смещение полос, характеризующих валентные колебания групп N-H и C=O, в сторону более низких частот (рисунок 37а): с 3390 см^{-1} (ПУ-0) до 3358 (облученного дозой 100 кГр) для полосы групп N-H; с 1736 см^{-1} (ПУ-0) до 1730 (облученного дозой 100 кГр) для полосы групп C=O. Эти результаты свидетельствуют об образовании большего количества водородных связей в полимерной системе, что приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию макромолекул полимера друг с другом, следовательно, значительно увеличивая значение прочности при растяжении.



ИК-спектры в области частоты колебания (а) N-H и (б) C=O группы

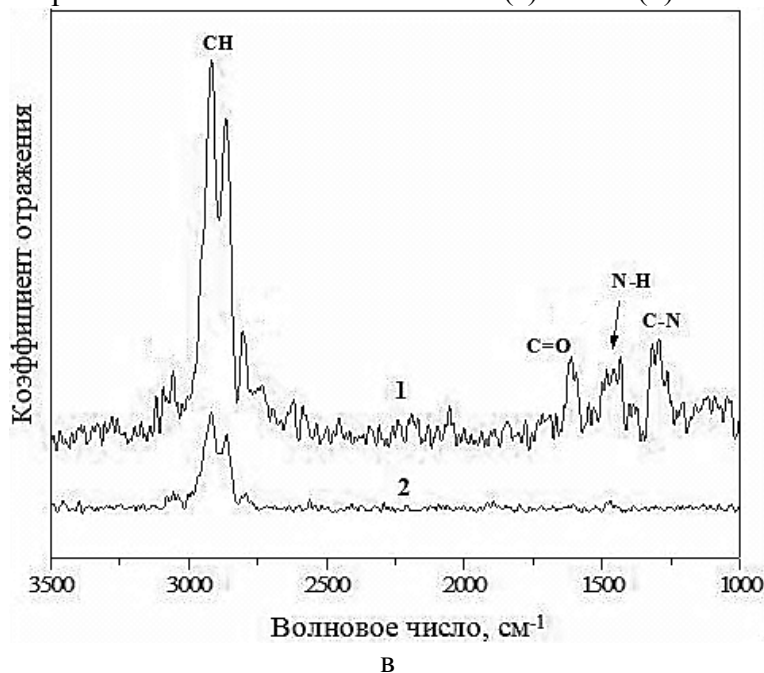


Рисунок 38 – ИК-спектры в области частоты колебания (а) N-H и (б) C=O группы;
(в) КР-спектры ПУ (1) без облучения и (2) с облучением дозой 100 кГр

Изменение свойств композитов под действием электронного облучения более сложно. Из полученных результатов (рисунок 37а, таблица 17) установлено, что предел прочности при растяжении композитов ПУ/MFG-СТГ при одной и той же дозе облучения уменьшается с увеличением количества СТГ. Предел прочности композитов при растяжении после облучения с дозой 100 кГр повышается по сравнению с этим значением чистого полиуретана, по-видимому, не меняется после облучения с дозой 300 кГр, а после 600 кГр – значительно снижается. Значение предела прочности при растяжении образца 600 кГр-облученного

полиуретана с 5 масс. % MFG – это 17.9 МПа, что было снижено на 14.8 % по сравнению с этим значением для чистого ПУ (21.0 МПа).

Этот снижение предела прочности при облучении может быть связано с ослаблением структуры MFG-СТГ под действием облучения и образованием агрегатов при увеличении концентрации СТГ. Результаты РФА и ИК-спектроскопии необлученного и облученного MFG-СТГ дозой 600 кГр (влияния облучения на структуру СТГ) представлены в таблице 18 и на рисунках 39 и 40.

Таблица 18 – Результаты рентгеноструктурных исследований необлученного и облученного MFG-СТГ

Отражение	(003)		(006)	
Доза облучения, кГр	0	600	0	600
$2\theta, ^\circ$	11.403	11.189	22.879	22.549

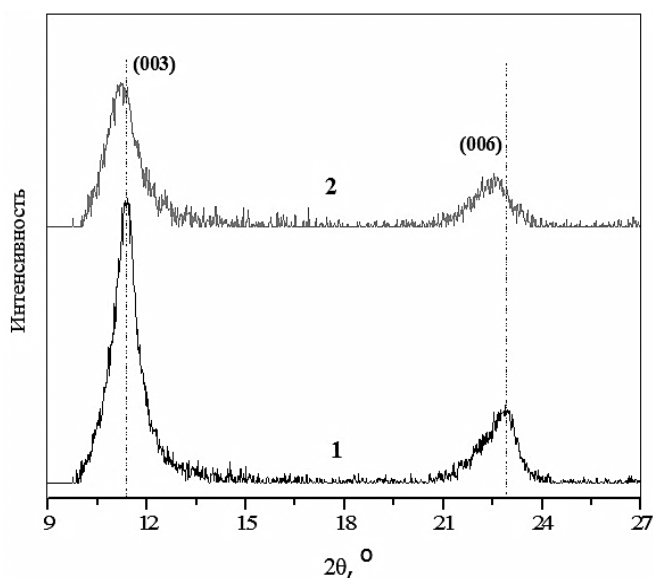


Рисунок 39 – Рентгенограммы образца MFG-СТГ (1) необлученного и (2) облученного дозой 600 кГр

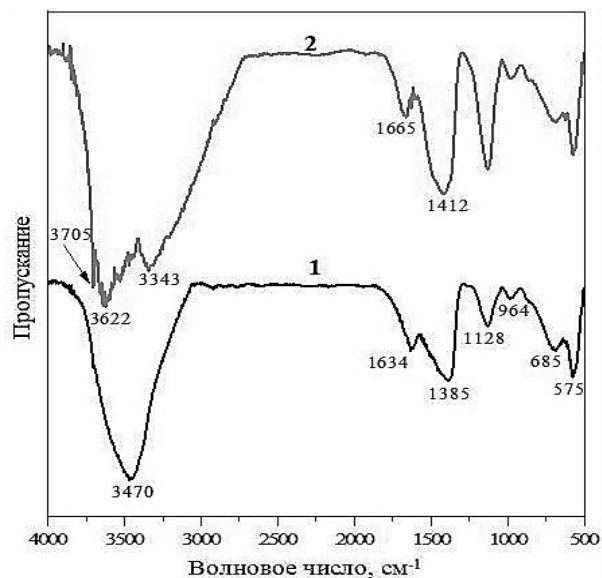


Рисунок 40 – ИК спектры образца MFG-СТГ (1) необлученного и (2) облученного дозой 600 кГр

Облучение электронным пучком может привести к ионизации, образованию дефектов, которые влияют на тепловые характеристики [127] [128], механические свойства материалов [85], а также на распределение частиц слоистых гидроксидов [128]. Кроме того, облучение неорганических веществ может привести к изменениям картин рентгеновской дифракции и спектров инфракрасного поглощения [129].

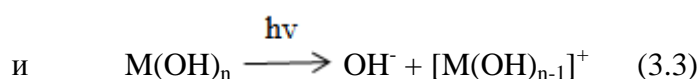
На рентгенограммах MFG-СТГ (рисунок 39) видно изменение положения рефлексов (003) и (006), которые характеризуют межслоевое расстояние, а также уширение и уменьшение их интенсивности после облучения электронами. Положения этих пиков сместились в меньшие

углы, с 11.403° в необлученном до 11.189° в облученном образце, и с 22.879° до 22.549° рефлексов (003) и (006), соответственно. Эти изменения указывают на увеличение межслоевых расстояний, что может быть связано с появлением дополнительной однознаковой ионизации в слоях СТГ, что привело к дополнительному отталкиванию между слоями СТГ.

ИК-спектры необлученного и облученного MFG-СТГ представлены на рисунке 40. Широкая и сильная полоса с центром при 3470 см^{-1} связана с валентными колебаниями связи О-Н гидроксильных групп и молекул H_2O . Слабая полоса при 1634 см^{-1} связана с деформационными колебаниями молекул H_2O . Полоса поглощения около 1385 см^{-1} принадлежит антисимметричным валентным колебаниям карбоната. Полоса, наблюдаемая при 1128 см^{-1} , и слабая полоса, наблюдаемая около 989 см^{-1} свидетельствуют о появлении сульфат-аниона в СТГ в качестве примеси от реагентов-предшественников. Полосы, зарегистрированные в диапазоне от 500 до 800 см^{-1} , приписываются вибрации О-М-О и М-О (М: ионы металлов) [120] [130].

На ИК-спектре облученного образца присутствуют все характерные полосы, как на спектре необлученного образца, но наблюдаются некоторые изменения. Широкая и интенсивная полоса с центром при 3470 см^{-1} связана с валентными связями О-Н гидроксильных групп и молекул H_2O . После облучения электронным пучком, эта полоса уширяется в сторону меньшей частоты, и расщепляется на несколько полос при 3705 , 3622 и 3343 см^{-1} . Это может быть связано с:

- образованием свободных О-Н (т.е. анионов OH^-) (наблюдаются полосы при 3705 и 3622 см^{-1}), что можно описать процессами:

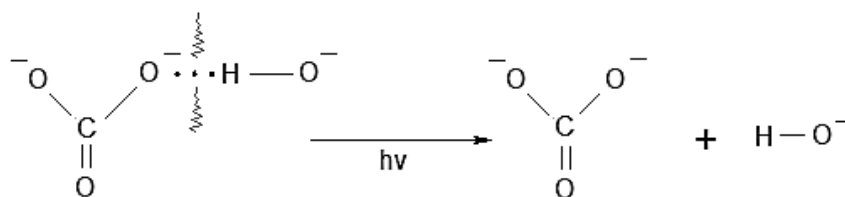


- удлинением О-Н групп, связанных водородными связями (наблюдается полоса при 3343 см^{-1}), что приводит к ослаблению связей, где есть такие О-Н группы.

Наблюдается сдвиг полосы, которая связана с деформационными колебаниями молекул H_2O , с 1634 до 1665 см^{-1} . Это изменение в спектре связано с изменением силовой постоянной деформационных колебаний молекул воды. При облучении изменяется сила взаимодействия, что приводит к изменению молекулярных характеристик и проявляется в сдвиге частоты деформационных колебаний молекул воды.

Также отчетливо виден сдвиг полосы, которая связана с антисимметричными валентными колебаниями карбоната, с 1385 до 1412 см^{-1} . Это изменение свидетельствует об уменьшении длины связей между С и О по сравнению со связью между С и О в необлученном образце (как в иллюстрации ниже). Таким образом частично ослабевают связь между ОН-

группами в слое гидроксидов и анионами CO_3^{2-} в межслоевых пространствах, и освобождает свободные О-Н связи (как реакции 3.2 и 3.3, упомянутые выше).



Эти изменения в рентгенограммах и ИК-спектре облученных MFG-СТГ указывают на искажение структуры слоистых гидроксидов по сравнению с необлученным образцом [129], что ослабляет взаимодействие между частицами СТГ и полиуретаном и, следовательно, способствует снижению прочности облученных композитов.

Твердость композитов ПУ/MFG-СТГ при одной и той же дозе облучения уменьшается с увеличением содержания СТГ. Твердость композитных материалов при дозах облучения 300 и 600 кГр выше, чем твердость чистого полиуретана, и предел прочности этих композитов при растяжении не изменяется или снижается до значения, меньшего, чем предел прочности чистого полиуретана. Как правило, предел прочности при растяжении зависит от содержания модификатора в композитах, межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице и уровня взаимодействия между модификатором и полимером. Этот эффект проявляется в результате растяжения макромолекул и их смещения относительно друг друга. Твердость, которая определяется по другому механизму, во многом зависит от надмолекулярной структуры полимерной матрицы материала. Это может быть причиной различных направлений воздействия излучения на предел прочности при растяжении и твердость облученных композитов на основе полиуретана.

Известно, что для оценки жесткости полимера и полимерных материалов в качестве показателей используются не только твердость, но и степень деформации при растяжении. Из рисунка 37б и в, и таблицы 17 наблюдается одинаковая тенденция радиационного воздействия на степень деформации при растяжении, на модуль Юнга, и на твердость. Установлено, что при облучении дозой 600 кГр с добавлением 1 масс. % модификатора, степень деформации при растяжении образцов уменьшилась на 61.7 % (с 581.5 % до 222.5 %). Модуль Юнга при облучении дозой 600 кГр увеличился на 146.2 % (с 36.4 до 89.6 МПа).

Влияние облучения электронами на огнестойкость ПУ и MFG-СТГ/ПУ композитов

Проведено изучение влияния облучения электронов высокой энергии с разными дозами на огнестойкость ПУ и композитов ПУ/MFG-СТГ (1 масс. %). Результаты испытания показаны на рисунке 41.

Потеря массы ПУ (рисунок 41а) уменьшается на 19.4 % после обработки ЭП вплоть до достижения дозы облучения в 300 кГр, что может быть связано с образованием большего количества водородных связей в полимерной матрице. Следовательно, это приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию макромолекул полиуретана друг с другом и повышению огнестойких свойств полимера. Дальнейшее увеличение дозы облучения до 600 кГр привело к увеличению потери массы ПУ, что можно объяснить разрушением связей в системе ПУ [85].

Следовательно оптимальная доза облучения для улучшения механических и огнестойких свойств ПУ составляет 100 кГр.

На рисунке 41б показаны результаты исследования огнестойкости полиуретановых композитов с 1 масс. % модификатором в зависимости от дозы облучения. Потеря массы композитов вследствие воздействия на образцы источника пламени увеличивалась с увеличением дозы облучения. После облучения 100, 300 и 600 кГр потеря массы увеличивается на 8.0 %, 22.1 % и 23.1 %, соответственно. Это может быть связано с ослаблением структуры самого модификатора и разрушением связей в ПУ под воздействием ЭП, что аналогично тенденции изменения прочности ПУ и его композитов, которая отмеченная выше.

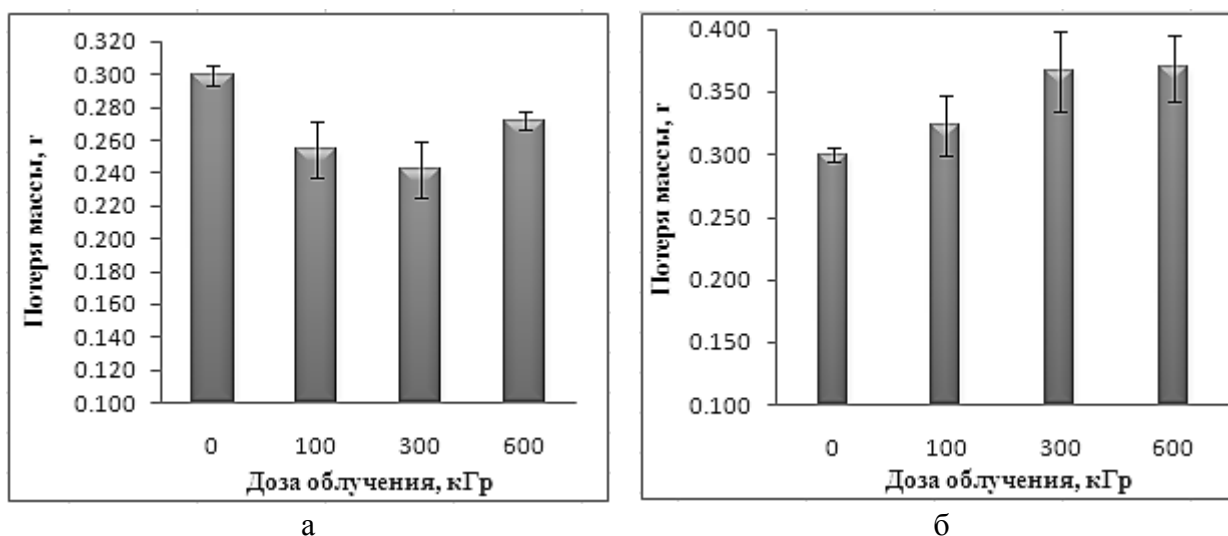


Рисунок 41 – Потеря массы в зависимости от дозы облучения при горении ПУ-0 (а) и ПУ/MFG-СТГ (1 масс. %) композитов (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Показано, что для синтезированных слоистых двойных гидроксидов $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+} \cdot (CO_3^{2-})_{x/2} \cdot nH_2O$ (MgAl-СДГ) при мольном соотношении $Mg^{2+}:Al^{3+} = 2:1$ по сравнению с другими составами СДГ наблюдается максимальный эндотермический эффект при термическом разложении – один из трех параметров эффективности антипирена. Это позволяет сделать вывод, что антипирен MgAl-СДГ с таким составом будет наиболее эффективным по сравнению с другими составами MgAl-СДГ.
2. Впервые проведен синтез MgFeGa-слоистых тройных гидроксидов (MFG-СТГ) и ZnFeGa-слоистых тройных гидроксидов (ZFG-СТГ). Установлено, что ZFG-СТГ с мольным соотношением катионов 2:[0.5:0.5] и MFG-СТГ с соотношением катионов 2:[0.67:0.33] демонстрируют максимальные эндотермические эффекты при термическом разложении, поэтому они являются наиболее перспективными антипиренами по сравнению с другими составами MFG-СТГ и ZFG-СТГ.
3. Установлено, что применение слоистых гидроксидов способствует улучшению огнестойкости полиуретана, о чем свидетельствует уменьшение величины потери массы на 35.7 – 48.3 % по сравнению с исходным полиуретаном при воздействии открытого игольчатого пламени. Кроме того, наблюдается улучшение механических свойств образцов: увеличение предела прочности при растяжении на 24.8 – 34.8 %; увеличение модуля Юнга на 40.1 – 55.8 %; увеличение твердости (по Шору А) на 4 – 5 ед.
4. Показано, что применение частиц слоистых гидроксидов размером 3.5 мкм приводит к более высоким огнестойким и механическим характеристикам по сравнению с использованием частиц размером 0.06 мкм.
5. Установлено, что модификация полиуретана электронным пучком при дозе 100 кГр приводит к улучшению его огнестойких, и механических свойств: потеря массы образцов при воздействии открытого игольчатого пламени уменьшается на 15.3 %, предел прочности при растяжении увеличивается на 27.1 %, твердость – на 4 ед.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Исследования свойств синтезированных двойных и тройных гидроксидов показали перспективу дальнейшего применения полученных образцов в качестве эффективных антипиренов. Необходимо проведение дальнейших исследований двойных и тройных гидроксидов, а также композитов на их основе, рентгеноструктурными методами, в том числе

in situ на пучках синхротронного излучения. В случае положительного результата возможно внедрение данных соединений в авиастроении, автомобилестроении, судостроении и др. Наиболее перспективной областью для применения синтезированных двойных и тройных гидроксидов является область, где использование традиционных антипиренов невозможно из-за их токсичности. Это изготовление материалов для салонов самолетов, салонов водного и автомобильного транспорта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю огромную благодарность всем тем, кто принял участие в подготовке, представлении, публичной защите и обсуждении моей диссертации!

Во-первых, я выражаю глубокую признательность моему научному руководителю д.х.н. *Толочко Борису Петровичу* за помощь в формулировании целей и задач, обсуждении и подготовке публикаций. Его педагогический и научный подход, отличное знание предмета вдохновили меня на выполнение данной работы. Все время от выбора темы до завершения работы он помогал мне рекомендациями, советами, оказывал моральную поддержку.

Во-вторых, хочу выразить искреннюю признательность и благодарность – *Горбунову Фёдору Константиновичу, Михайленко Михаилу Александровичу, Фадиной Александре Александровне* за консультации и помощь в планировании экспериментов.

Во-третьих, я благодарю коллектив *ИХТТМ СО РАН* за помощь в работе, анализе материалов, проведении экспериментов и испытании композитов: группу рентгеноструктурных исследований (за рентгеноструктурные данные), Герасимова К.Б. (за термические анализы), Михайленко М.А. (за облучение образцов), Просанова И.Ю. (за съёмку ИК- и КР-спектров), Воробьёва А.М. (за результаты распределения частиц по размерам), Петрова С.А. (за съёмку Мессбауэровских спектров) и группе химического материаловедения (за проведение испытаний материалов).

Сердечная благодарность моим родным и близким за поддержку и помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Michael Szycher. Szycher's handbook of polyurethanes / Michael Szycher. – Second edition ed.: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2013. – 1112 pages.
- [2] Cavani, F. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications / F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccary // *Catal. Today*. – 1991. – Vol. 11. – P. 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [3] Ероменок Екатерина и Марауска Юлиане. Образующая изолирующий слой композиция и ее применение. Патент 2690366 РФ. – 31 мая 2019.
- [4] Yuji Araki, Masaya Ikuno, and Tomoshi Hayasaka. Resin composition and resin molding. Patent 6398404 JP. – 04 Feb. 2016.
- [5] Kiliaris, P. Polymers on fire – Chapter 1 Polymer green flame retardants / P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides. – Ed. Amsterdam: Elsevier, 2014. – P. 1–43. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66406-6>.
- [6] Kelvin, K. Shen. Zinc borates as multifunctional polymer additives / Kelvin K. Shen, Saied Kochesfahani, Frederic Jouffret // *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – Vol. 19. – P. 469–474. DOI: 10.1002/pat.1119.
- [7] Mergen, A. Production of nano zinc borate ($4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) and its effect on PVC / A. Mergen, Y. İpek, H. Bölek, M. Öksüz // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32. – No. 9. – P. 2001–2005. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.034.
- [8] Yong, Ning. Flame-retardant and smoke-suppressant properties of zinc borate and aluminum trihydrate-filled rigid PVC / Yong Ning, Shaoyun Guo // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 77. – No. 14. – P. 3119–3127. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000929\)77:143.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000929)77:143.0.CO;2-N).
- [9] Thomas, N.L. Zinc compounds as flame retardants and smoke suppressants for rigid PVC / N.L. Thomas // *Plastics, Rubber and Composites (Macromolecular Engineering)*. – 2003. – Vol. 32. – No. 8–9. – P. 413–419. <https://doi.org/10.1179/146580103225004063>.
- [10] Hui, Liu. Electron beam irradiated HDPE/EVA/Mg(OH)₂ composites for flame-retardant electric cables / Hui Liu, Nabil A. Noman Alkadasi, Yan Zhu, Li-fang Tong, Zheng-ping Fang, Yongchang Wang // *Front. Mater. Sci. China*. – 2008. – Vol. 2. – No. 4. – P. 426–429. DOI 10.1007/s11706-008-0064-y.
- [11] Ahmet Akin Sener. The investigation of using magnesium hydroxide as a flame retardant in the cable insulation material by cross-linked polyethylene / Ahmet Akin Sener, Enver Demirhan //

- Materials and Design. – 2008. – Vol. 29. – P. 1376–1379. – doi:10.1016/j.matdes.2007.05.008.
- [12] Fomin, D.L. The effect of aluminium and magnesium hydroxides on the properties of plasticised polyvinyl chloride / D.L. Fomin, R.Ya. Deberdeev // *Plasticheskie Massy*. – 2012. – Vol. 12. – P. 47–50.
- [13] Jianzhong, Xu. Investigation on the thermal degradation of flexible poly(vinyl chloride) filled with ferrites as flame retardant and smoke suppressant using TGA-FTIR and TGA-MS / Jianzhong Xu, Caihong Liu, Hongqiang Qu, Haiyun Ma, Yunhong Jiao, Jixing Xie // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – Vol. 98. – P. 1506–1514. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.016>.
- [14] Yanqun, Pan. Improving the flame retardant efficiency of ATH with Fullerene for HDPE / Yanqun Pan, Ligang Han, Zhenghong Guo, Zhengpong Fang // *Journal of applied polymer science*. – 2017. – 9 pages. <https://doi.org/10.1002/app.44551>.
- [15] Djafar, Gheysari. The effect of high-energy electron beam irradiation and content of ATH upon mechanical and thermal properties of EVA copolymer / Djafar Gheysari, Abbas Behjat // *European Polymer Journal*. – 2002. – Vol. 38. – P. 1087–1093.
- [16] Basfar, A.A. Flame retardancy of radiation cross-linked poly(vinyl chloride) (PVC) used as an insulating material for wire and cable / A.A. Basfar // *Polymer Degradation and Stability*. – 2002. – Vol. 77. – P. 221–226.
- [17] Calistor, Nyambo. Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS / Calistor Nyambo, Ponusa Songtipya, E. Manias, Maria M. Jimenez-Gasco, Charles A. Wilkie // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – P. 4827–4838. <https://doi.org/10.1039/B806531D>.
- [18] Zhi-sheng, Xu. Synergistic flame retardant effects between aluminum hydroxide and halogen-free flame retardants in high density polyethylene composites / Zhi-sheng Xu, Long Yan, Lei Chen // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 135. – P. 630–635. DOI:10.1016/j.proeng.2016.01.130.
- [19] Tao Xu. Flame Retardants – Chapter 3 Recent Developments in Different Techniques Used for the Flame Retardancy / Tao Xu.: Springer, 2015. – P. 45–77. DOI:10.1007/978-3-319-03467-6_3.
- [20] Морозова З.Г. Формальная кинетика высокотемпературного термораспада полиуретанов и их смесей с антипиренами / З.Г. Морозова, С.М. Решетников, И.А. Зырянов, А.Г. Будин // *Бутлеровские сообщения*. – 2014. – Vol. 39. – No. 9. – P. 69–85.
- [21] Wentao, He. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of

- nanomaterials and conventional flame retardants / Wentao He, Pingan Song, Bin Yu, Zhengping Fang, Hao Wang // *Progress in Materials Science*. – 2020. – Vol. 114. – 49 p. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>.
- [22] Laachachi, A. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate) / A. Laachachi, E. Leroy, M. Cochez, M. Ferriol, J. M. Lopez Cuesta // *Polym. Degrad. Stab.* – 2005. – Vol. 89. – No. 2. – P. 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.019>.
- [23] Cinausero, N. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene / N. Cinausero, N. Azema, J.-M Lopez-Cuesta, M. Cochez, M. Ferriol // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96. – No. 8. – P. 1445-1454. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.008>.
- [24] Lei, Ye. Synergistic effects and mechanism of multiwalled carbon nanotubes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH/MWNT nanocomposites / Lei Ye, Qianghua Wu, Baojun Qu // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94. – No. 5. – P. 751–756. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.02.010>.
- [25] Bing, Yang. Synergistic and compatibilizing effect of octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles in polypropylene/intumescent flame retardant composite system / Bing Yang, Yinghong Chen, Mingdan Zhang, Gaowei Yuan // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2019. – Vol. 123. – P. 46–58. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.032>.
- [26] Kuimin, Zhao. Synergistic effects between boron phosphate and microencapsulated ammonium polyphosphate in flame-retardant thermoplastic polyurethane composites / Kuimin Zhao, Wenzong Xua, Lei Song, Bibo Wang, Hao Feng, Yuan Hu // *Polymers Advanced Technologies*. – 2012. – Vol. 23. – P. 894–900. DOI: 10.1002/pat.1985.
- [27] Sidra, Faryal. The Synergic Effect of Primary and Secondary Flame Retardants on the Improvement in the Flame Retardant and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites / Sidra Faryal, Muhammad Zafar, M. Shahid Nazir, Zulfiqar Ali, Manwar Hussain, Syed Muhammad Imran // *Appl. Sci.* – 2022. – Vol. 12. – No. 21. <https://doi.org/10.3390/app122110866>.
- [28] Zahra, Mirdamadian. Synergistic effect between Sb₂O₃ nanoparticles– trichloromelamine and carbon nanotube on the flame retardancy and thermal stability of the cellulose acetate / Zahra Mirdamadian, Davood Ghanbari // *J. Clust. Sci.* – 2004. – Vol. 25. – P. 925–936. DOI

10.1007/s10876-013-0673-1.

- [29] Park Sun Mi. Synergistic effect of carbon nanotubes on the flame retardancy of poly(methyl methacrylate)/zinc oxalate nanocomposites / Park Sun Mi, Kim Mun Ho, O Ok Park // *Macromolecular Research*. – 2016. – Vol. 24. – No. 9. – P. 777–781. DOI 10.1007/s13233-016-4104-7.
- [30] Хенли, Э. Радиационная химия. Перевод с английского кандидата физико-математических наук В. Н. Лыцова / Э. Хенли, Э. Джонсон – Ed. Москва: Атомиздат, 1974. – 416 с.
- [31] Брызгин, А.А. Ускорители электронов для промышленного применения, разработанные в ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН / А.А. Брызгин, Н.К. Куксанов, Р.А. Салимов // *Успехи физических наук*. – 2018. – Vol. 188. – No. 6. – P. 672–685. DOI: <http://doi.org/10.3367/UFNr.2018.03.038344>.
- [32] Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты / А.К. Пикаев. – Москва: Наука, 1987. – 448 с.
- [33] Wang, Guo-hui. Enhancement of flame retardancy and radiation shielding properties of ethylene vinyl acetate based radiation shielding composites by EB irradiation / Wang Guo-hui, He Man-li, Chai Fan-chao, Feng Jun-dong, Dai Yao-dong // *Progress in Nuclear Energy*. – 2019. – Vol. 112. – P. 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.01.001>.
- [34] Zhila, Hooshangi. The effect of electron-beam irradiation and halogen-free flame retardants on properties of poly butylene terephthalate / Zhila Hooshangi, Seyed Amir Hossein Feghhi, Nasrin Sheikh // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2015. – Vol. 108. – P. 54–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.11.012>.
- [35] Mohamed Mohamady Ghobashy. Radiation Crosslinking of Polyurethanes: Characterization by FTIR, TGA, SEM, XRD, and Raman Spectroscopy / Mohamed Mohamady Ghobashy, Zizi I. Abdeen // *Journal of Polymers*. – 2016. – Vol. 2016. – 9 pages. Article ID 9802514. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9802514>.
- [36] Xue, Bi. Review Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery / Xue Bi, Hui Zhang, Liguang Dou // *Pharmaceutics*. – 2014. – Vol. 6. – P. 298–332. doi:10.3390/pharmaceutics6020298.
- [37] Толочко, Б.П. Исследование образования наноразмерных частиц переходных металлов при термическом разложении интеркаляционных соединений гидроксида алюминия / Б.П. Толочко, Ю.А. Гапонов, Б.Б. Бохонов, В.П. Исупов, К.А. Тарасов, М.Р. Шарафутдинов, С.С. Шацкая, М.А. Шеромов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2001. – Vol. 3. – P. 20–24.

- [38] Ting-Ting Kong. Synthesis and optimization of Ti/Li/Al ternary layered double hydroxides for efficient photocatalytic reduction of CO₂ to CH₄ / Ting-Ting Kong, Jian Huang, Xin-Gang Jia, Wen-Zhen Wang, Yong Zhou // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. – No. 5659. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41979-4>.
- [39] Saber, O. Preparation of new layered double hydroxide, Co-V LDH / Saber O., Tagaya H. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 10. – P. 59–63.
- [40] Bai-nian Wang. Modification and compounding of CaMgAl-layered double hydroxides and their application in the flame retardance of acrylonitrile-butadiene-styrene resin / Bai-nian Wang, Ming-yang Chen, Bao-jun Yang // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. – No. 1623. [doi:10.3390/polym11101623](https://doi.org/10.3390/polym11101623).
- [41] Yi Qian. Hydrothermal synthesis of lanthanum-doped MgAl-layered double hydroxide/graphene oxide hybrid and Its application as flame retardant for thermoplastic polyurethane / Yi Qian, Peng Qiao, Long Li, Haoyue Han, Haiming Zhang, Guozhang Chang // *Hindawi Advances in Polymer Technology*. – 2020. – Vol. 2020. – P. 1–10. Article ID 1018093. <https://doi.org/10.1155/2020/1018093>.
- [42] Yi Qian. Application of the synergistic flame retardant europium hydroxalcalite/graphene oxide hybrid material and zinc borate to thermoplastic polyurethane / Yi Qian, Jinying Zheng, Long Li, Peng Qiao, Ying Li, Yinghui Duan, Guozhang Chang // *RSC Adv.* – 2021. – Vol. 11. – P. 21073–21083. DOI: 10.1039/d1ra01689j.
- [43] Santamaría, L. Zn-Ti-Al layered double hydroxides synthesized from aluminum saline slag wastes as efficient drug adsorbents / L. Santamaría, M. López-Aizpúna, M. García, Padiala, M.A. Vicente, S.A. Korili, A. Gil // *Appl. Clay Sci.* – 2020. – Vol. 187. – No. 105486. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105486>.
- [44] Bhuvaneshwaria, K. r-GO supported g-C₃N₄/NiMgAl layered triple hydroxide hybrid as a Visible Light photocatalyst for organic dye removal / K. Bhuvaneshwaria, G. Palanisamy, T. Pazhanivela, T. Maiyalagan // *Colloids and Surfaces A*. – 2020. – Vol. 602. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125078>.
- [45] Benício, L.P.F. Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture / L.P.F. Benício, R.A. Silva, J.A. Lopes, D. Eulálio, R.M.M. dos Santos // *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. – 2015. – Vol. 39. – No. 1. – P. 1–13. <https://doi.org/10.1590/01000683rbc20150817>.
- [46] Житова, Е.С. Кристаллохимия природных слоистых двойных гидроксидов: дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.05 / Житова Елена Сергеевна. – Санкт-Петербург, 2016. – 289 с.

- [47] Fengrong, Zhang. Mechano-hydrothermal synthesis of Mg_2Al-NO_3 layered double hydroxides / Fengrong Zhang, Na Du, Shue Song, Jianqiang Liu, Wanguo Hou // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – Vol. 206. – P. 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.030>.
- [48] Lingyu, Zhou. Controllable synthesis of cubic magnetic $MgFe_2O_4$ derived from $MgFe-LDHs$ for efficient removal of methyl orange / Lingyu Zhou, Jingxin Liu, Aimin Lu, Jianing Shen, Jiangyan Xu, Hongmei Jiang // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – 428. – 131174. – 12 pages. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131174>.
- [49] Anamalia Ferreira da Silva. Different routes for $MgFe/LDH$ synthesis and application to remove pollutants of emerging concern / Anamalia Ferreira da Silva, Jose Leandro da Silva Duarte, Lucas Meili // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – 264. – 118353. – 11 pages. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118353>.
- [50] Krishna, S.V. Structural and thermal properties of polystyrene/ $CoAl$ -layered double hydroxide nanocomposites prepared via solvent blending: effect of LDH loading / S.V. Krishna, G.P. Pugazhenthii // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2013. – Vol. 8. – No. 1. – P. 19–32. <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2011.551894>.
- [51] Li, Jin. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides for polymer flame retardancy / Li Jin, Hong-Yan Zeng, Jin-Ze Du, Sheng Xu // *Appl. Clay Sci.* – 2020. – Vol. 187. – No. 105481. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105481>.
- [52] Sumio Aisawa. Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation / Sumio Aisawa, Satoshi Takahashi, Wataru Ogasawara, Yoshio Umetsu, Eiichi Narita // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – Vol. 162. – P. 52–62. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9340>.
- [53] Lin Guo. Synthesis and characterization of $ZnNiCr$ -layered double hydroxides with high adsorption activities for $Cr(VI)$ / Lin Guo, Yufei Zhang, Junjie Zheng, Linqing Shang, Yujia Shi, Qi Wu, Xiaoxiao Liu, Yingming Wang, Longqing Shi, Qian Shao // *Advanced Composites and Hybrid Materials*. – 2021. – Vol. 4. – P. 819–829. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00260-x>.
- [54] Tomohito Kameda. $Cu-Al$ layered double hydroxides intercalated with 1-naphthol-3,8-disulfonate and dodecyl sulfate: adsorption of substituted phenols from aqueous media / Tomohito Kameda, Tomomi Uchiyama, Toshiaki Yoshioka // *New J. Chem.* – 2015. – Vol. 39. – P. 6315–6322. DOI: 10.1039/c5nj00743g.
- [55] Eshaq, G. $Cr(VI)$ adsorption from aqueous solutions onto $Mg-Zn-Al$ LDH and its corresponding oxide / G. Eshaq, A.M. Rabie, A.A. Bakr, A.H. Mady, A.E. ElMetwally // *Desalin Water Treat.* – 2015. – Vol. 57. – No. 43. – P. 20377–20387. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1110840>.

- [56] Li, J. Adsorption and intercalation of organic pollutants and heavy metal ions into MgAl-LDHs nanosheets with high capacity / Li J., Cui H., Song X., Zhang G., Wang X., Song Q., Wei N., Tian J. // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – No. 95. – P. 92402–92410. <https://doi.org/10.1039/C6RA18783H>.
- [57] Gabriela, Carja. A family of solar light responsive photocatalysts obtained using $Zn^{2+}:Me^{3+}$ (Me = Al/Ga) LDHs doped with Ga_2O_3 and In_2O_3 and their derived mixed oxides: a case study of phenol/4-nitrophenol decomposition / Gabriela Carja, Elena Florentina Grosu, Mihaela Mureseanu, Doina Lutic // Catal. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 7. – P. 5402–5412. DOI: 10.1039/C7CY01404J.
- [58] Kim, S. Ternary layered double hydroxides (LDHs) based on Co-, Cu-substituted ZnAl for the design of efficient photocatalysts / S. Kim, J. Fabel, P. Durand, E. André, C. Carteret // Eur. J. Inorg. Chem. – 2017. – Vol. 2017. – P. 669–678. <https://doi.org/10.1002/ejic.201601213>.
- [59] Motlagh, P.Y. ZnFe-LDH/GO nanocomposite coated on the glass support as a highly efficient catalyst for visible light photodegradation of an emerging pollutant / P.Y. Motlagh, A. Khataee, A. Hassani, T. Sadeghi Rad // J. Mol. Liq. – 2020. – Vol. 302. – No. 112532. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112532>.
- [60] Zhengyang Cai. Update on recent designing strategies of transition metal-based layered double hydroxides bifunctional electrocatalysts / Zhengyang Cai, Ping Wang, Junhe Yang, Xianying Wang // ES Energy Environ. – 2019. – Vol. 5. – P. 22–36. DOI: 10.30919/esee8c320.
- [61] N'guadi Blaise Allou. Hybrid nanocomposites of layered double hydroxides: an update of their biological applications and future prospects / N'guadi Blaise Allou, Pinky Saikia, Angana Borah, Rajib Lochan Goswamee // Colloid. Polym. Sci. – 2017. – Vol. 295. – P. 725–747. DOI 10.1007/s00396-017-4047-3.
- [62] Sumio Aisawa. Intercalation behavior of L-ascorbic acid into layered double hydroxides / Sumio Aisawa, Norihito Higashiyama, Satoshi Takahashi, Hidetoshi Hirahara, Daisaku Ikematsu, Hajime Kondo, Hirokazu Nakayama, Eiichi Narita // Applied Clay Science. – 2007. – Vol. 35. – P. 146–154. doi:10.1016/j.clay.2006.09.003.
- [63] Ruijuan Wang. Superior cycle stability and high rate capability of Zn–Al–In-hydroxalite as negative electrode materials for Ni–Zn secondary batteries / Ruijuan Wang, Zhanhong Yang, Bin Yang, Tingting Wang, Zhihao Chu // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 251. – P. 344–350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.071>.
- [64] Muhammad Ishaq. 3D hierarchical $Ni^{2+}/Mn^{2+}/Al^{3+}$ layered triple hydroxide@nitrogen-doped graphene wrapped hybrids on nickel foam for supercapacitor applications / Muhammad Ishaq,

- Maher Jabeen, Weiming Song, Liyang Xu, Qigang Deng // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 804. – P. 220–231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.006>.
- [65] Calistor Nyambo. Does organic modification of layered double hydroxides improve the fire performance of PMMA? / Calistor Nyambo, Dan Chen, Shengpei Su, Charles A. Wilkie // *Polym. Degrad. Stab.* – 2009. – Vol. 94. – No. 8. – P. 1298–1306. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.023>.
- [66] Marius C. Costache. The influence of carbon nanotubes, organically modified montmorillonites and layered double hydroxides on the thermal degradation and fire retardancy of polyethylene, ethylene–vinyl acetate copolymer and polystyrene / Marius C. Costache, Matthew J. Heidecker, E. Manias, Giovanni Camino, Alberto Frache, Gunter Beyer, Rakesh K. Gupta, Charles A. Wilkie // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48. – No. 22. – P. 6532–6545. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.08.059>.
- [67] Sheng-Chao Huang. Electrostatic action induced interfacial accumulation of layered double hydroxides towards highly efficient flame retardance and mechanical enhancement of thermoplastic polyurethane/ammonium polyphosphate / Sheng-Chao Huang, Cong Deng, Shui-Xiu Wang, Wen-Chao Wei, Hong Chen, Yu-Zhong Wang // *Polymer Degradation and Stability*. – 2019. – Vol. 165. – P. 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.006>.
- [68] Shanmuganathan, K. Polymer green flame retardants – Chapter 20 Layered Double Hydroxides: An Emerging Class of Flame Retardants / Shanmuganathan K., Ellison C.J. – Ed. Amsterdam: Elsevier, 2014. – P. 675–707. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66406-6>.
- [69] Toshiyuki Hibino. Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions / Toshiyuki Hibino, Hitoshi Ohya // *Applied Clay Science*. – 2009. – Vol. 45. – No. 3. – P. 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.04.013>.
- [70] Umberto Costantino. New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds - characterisation and properties of the obtained materials / Umberto Costantino, Fabio Marmottini, Morena Nocchetti, Riccardo Vivani // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 1998. – Vol. 1998. – No. 10. – P. 1439–1446. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199810\)1998:103.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199810)1998:103.0.CO;2-1).
- [71] Khusnutdinov, V.P. Mechanochemical synthesis of a hydroxycarbonate form of layered magnesium aluminum hydroxides / V.P. Khusnutdinov, V.P. Isupov // *Inorganic materials*. – 2008. – Vol. 44. – No. 3. – P. 315–319. DOI: 10.1134/S0020168508030096.
- [72] Simon Carlino. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods / Simon Carlino // *Solid State Ionics*. – 1997. –

- Vol. 98. – No. 1–2. – P. 73–84. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00619-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00619-4).
- [73] Mohamed Sh. Zoromba. Effect of modified layered double hydroxide on the flammability and mechanical properties of polypropylene / Mohamed Sh. Zoromba, Mohamed A. Nour, Hussam E. Eltamimy, Samir A. Abd El-Maksoud // *Journal Science and Engineering of Composite Materials*. – 2016. – Vol. 25. – No. 1. <https://doi.org/10.1515/secm-2016-0050>.
- [74] Xin Wang. Self-assembly of Ni-Fe layered double hydroxide/graphene hybrids for reducing fire hazard in epoxy composites / Xin Wang, Shun Zhou, Weiyi Xing, Bin Yu, Xiaming Feng, Lei Song, Yuan Hu // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Vol. 1. – P. 4383–4390. <https://doi.org/10.1039/c3ta00035d>.
- [75] Jiang Shu-Dong. Synthesis of mesoporous silica@Co-Al layered double hydroxide spheres: Layer-by-layer method and their effects on the flame retardancy of epoxy resins / Jiang Shu-Dong, Bai Zhi-Man, Tang Gang, Song Lei, Stec Anna A, Hull T Richard, Hu Yuan, Hu Wei-Zhao // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – No. 16. – P. 14076–14086. <https://doi.org/10.1021/am503412y>.
- [76] Sandra Gómez-Fernández. Flexible polyurethane foam nanocomposites with modified layered double hydroxides / Sandra Gómez-Fernández, Lorena Ugarte, Cristina Peña-Rodríguez, Manuela Zubitur, M. Ángeles Corcuera, Arantxa Eceiza // *Applied Clay Science*. – 2016. – Vol. 123. – P. 109–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.015>.
- [77] Чапанова, И.В. Трудногорючие композиционные материалы на основе полиметилметакрилата с добавлением наночастиц слоистых двойных гидроксидов / И.В. Чапанова, Е.Н. Субчева, А.А. Серцова, Е.В. Юртов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. – Vol. XXXI. – No. 1. – P. 99–101.
- [78] Zhiwen Wang. Surface Modification of Ammonium Polyphosphate for Enhancing Flame-Retardant Properties of Thermoplastic Polyurethane / Zhiwen Wang, Yan Jiang, Xiaomei Yang, Junhuan Zhao, Wanlu Fu, Na Wang, De-Yi Wang // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – No. 6. – 13 pages. <https://doi.org/10.3390/ma15061990>.
- [79] Long Li. Effect of organically intercalation modified layered double hydroxides-graphene oxide hybrids on flame retardancy of thermoplastic polyurethane nanocomposites / Long Li, Kangjia Jiang, Yi Qian, Haoyue Han, Peng Qiao, Haiming Zhang // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – Vol. 142. – P. 723–733. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09263-0>.
- [80] Yahiaoui, M. Wear dynamics of a TPU/steel contact under reciprocal sliding / M. Yahiaoui, J. Denape, J-Y. Paris, A.G. Ural, N. Alcalá, F.J. Martínez // *Wear*. – 2014. DOI: 10.1016/j.wear.2014.04.005.

- [81] Yasin Kanbur. Investigating mechanical, thermal, and flammability properties of thermoplastic polyurethane/carbon nanotube composites / Yasin Kanbur, Umit Tayfun // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2017. – Vol. 31. – No. 12. – P. 1–15. DOI: 10.1177/0892705717743292.
- [82] Yi Qian. Preparation of pillared layered antimony hydroxide and its flame retardancy in thermoplastic polyurethane / Yi Qian, Peng Qiao, Long Li, Haoyue Han, Rongmin Zhao, Haiming Zhang // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – Vol. 142. – P. 425–435. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09028-4>.
- [83] Hao Zhang. Nanohybrids of organo-modified layered double hydroxides and polyurethanes with enhanced mechanical, damping and UV absorption properties / Hao Zhang, Jun Zhang, Rongping Yun, Zhiguo Jiang, Haimei Liu, Dongpeng Yan // Royal society of Chemistry Advances. – 2016. – Vol. 6. – P. 34288–34296. DOI: 10.1039/C6RA04398D.
- [84] Yongqian Shi. Hypophosphite/graphitic carbon nitride hybrids: preparation and flame-retardant application in thermoplastic polyurethane / Yongqian Shi, Libi Fu, Xilei Chen, Jin Guo, Fuqiang Yang, Jingui Wang, Yuying Zheng, Yuan Hu // Nanomaterials. – 2017. – Vol. 7. – No. 9. <https://doi.org/10.3390/nano7090259>.
- [85] Jiachen Lv. Nanocomposite enhanced radiation resistant effects in polyurethane elastomer with low fraction of polydoamine nanoparticles / Jiachen Lv, Huazhao Wang, Yu Liu, Jiafu Chen, Hongbing Chen, Jinjiang Xu, Jie Sun, Haixia Zhao, Chunhua Zhu // Composites Science and Technology. – 2020. – Vol. 186. – No. 107908. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107908>.
- [86] ГОСТ 4523-77 Реактивы. Магний сернокислый 7-водный. Технические условия [Текст]. Введ. 1979-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1978. – 12 с.
- [87] ГОСТ 5106-77 Реактивы. Цинк азотнокислый 6-водный. Технические условия [Текст]. Введ. 1978-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1977. – 8 с.
- [88] ГОСТ 4147-74 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия [Текст]. Введ. 1975-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1974. – 12 с.
- [89] ГОСТ 3758-75 Реактивы. Алюминий сернокислый 18-водный. Технические условия [Текст]. Введ. 1976-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1975. – 8 с.
- [90] ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия [Текст]. Введ. 1978-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1977. – 12 с.
- [91] ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия [Текст]. Введ. 1974-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1972. – 12 с.

- [92] СКУ-ПФЛ-100. ТДИ-терминированный преполимер. Техническая информация. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.surel.ru/files/56274b48780e2-PFL-100.pdf>.
- [93] МОСА. Отвердитель уретановых преполимеров. Техническая информация. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.surel.ru/files/58ca7479d88af-МОСА.pdf>.
- [94] Ауслендер, В.Л. Импульсные линейные ускорители электронов серии ИЛУ производства Института Ядерной Физики им. Будкера / В.Л. Ауслендер, В.В. Безуглов, А.А. Брызгин, Л.А. Воронин, В.А. Горбунов, М.В. Коробейников, В.Е. Нехаев, А.Д. Панфилов, в В.С. Подобае, В.О. Ткаченко, А.А. Тувик, Б.Л. Факторович // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2006. – Vol. 1. – No. 2. – P. 89–97.
- [95] Горбунов, Ф.К. Влияние нанодисперсного корунда на прочностные характеристики литевых полиуретанов горячего отверждения / Ф.К. Горбунов, В.А. Полубояров, Л.К. Байкина, Е.В. Волоскова // Перспективные материалы. – 2013. – Vol. 3. – P. 71–76.
- [96] Аюпов, Д.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов. Инструментальный анализ: учебное пособие / Д.А. Аюпов, В.Х. Фахрутдинова, Д.Б. Макаров – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2018. – 166 с.
- [97] Honghui Chenga. Synchrotron radiation X-ray powder diffraction techniques applied in hydrogen storage materials - A review / Honghui Chenga, Chen Lua, Jingjing Liua, Yongke Yana, Xingbo Hanb, Huiming Jina, Yu Wangb, Yi Liub, Changle Wu // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27. – P. 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.007>.
- [98] Chia-Hsuan Lin. Synthesis and optical properties of MgAl layered double hydroxides precursor powders / Chia-Hsuan Lin, Hsueh-Liang Chu, Weng-Sing Hwang, Moo-Chin Wang, Horng-Huey Ko // AIP Advances – Mathematical Physics Collection. – 2017. – Vol. 7. – 125005. <https://doi.org/10.1063/1.4990832>.
- [99] Лазерный анализатор размеров частиц SALD-7500 — высокочувствительные измерения распределения наночастиц по размерам. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.shimadzu.ru/sald-7500>.
- [100] Гаврилова, Н.Н. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров, О.В. Яровая. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с.
- [101] Вшивков, С.А. Методы исследования полимерных систем: [учеб. пособие] / С.А. Вшивков, А.П. Сафронов, Е.В. Русинова, Л.В. Адамова, А.Л. Надольский, И.С. Тюкова,

- Т.В. Терзиян, А.Г. Галяс. – М-во образования и науки рос. Федерации. Урал. федер. ун-т. - Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 232 с.
- [102] Горбунов, Ф.К. Композиционные материалы, полученные модифицированием каучукоподобных полимеров нанодисперсными механически активированными керамическими частицами: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Горбунов Фёдор Константинович. – Новосибирск, 2014. – 131 с.
- [103] Abo Mortley. Synthesis and properties of radiation modified thermally cured castor oil based polyurethanes / Abo Mortley, H.W. Bonin, V.T. Bui // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2007. – Vol. 265. – P. 98–103. doi:10.1016/j.nimb.2007.08.032.
- [104] Agnieszka Harynska. Medical-grade PCL based polyurethane system for FDM 3D printing- characterization and fabrication / Agnieszka Harynska, Justyna Kucinska-Lipka, Agnieszka Sulowska, Iga Gubanska, Marcin Kostrzewa, Helena Janik // Materials. – 2019. – Vol. 12. – No. 887. – 18 pages. doi:10.3390/ma12060887.
- [105] Аверко-Антонович, И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. Пособие.: КГТУ / И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань, 2002. – 604 с.
- [106] Mössbauer spectroscopy. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/M%C3%B6ssbauer_spectroscopy.
- [107] Максимова, А.А. Мессбауэровская спектроскопия железосодержащих кристаллов в недифференцированных и дифференцированных метеоритах: дис.. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Максимова Алевтина Андреевна. – Екатеринбург, 2009. – 256 с.
- [108] Жолудев, С.И. Структура и функциональные свойства металло-полимерных композитов с механосинтезированными частицами сплава галфенол: дис.. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Жолудев Сергей Иванович. – Москва, 2019. – 151 с.
- [109] ГОСТ 27484-87 Испытания на пожароопасность. Методы испытаний. Испытания горелкой с игольчатым пламенем [Текст]. Введ. 1989-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 10 с.
- [110] ГОСТ 15139-69 Пластмассы. Методы определения плотности [Текст]. Введ. 1970-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 18 с.
- [111] Матренин, С.В. Определение плотности материалов: Методическое указание по выполнению лабораторных работ по курсу “Механические и физические свойства материалов” для студентов направления 15.06.00 – Материаловедение и технологии новых материалов / С.В. Матренин. – Томск: Изд. ТПУ, 2006. – 8 с.
- [112] Сутягин, В.М. Основные свойства полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, О.С.

- Кукурина, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 96 с.
- [113] ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А [Текст]. Введ. 1977-01-01. – М.: Изд. Стандартов, 1989. – 7 с.
- [114] ГОСТ 11721-78 Резина пористая. Методы определения упругопрочностных свойств при растяжении [Текст]. Введ. 1980-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 8 с.
- [115] Bansal, R.K. A textbook of Strength of Materials / R.K. Bansal. – 4th ed.: Laxmi Publications, 2009. – 1092 pages.
- [116] Rachid Elmoubarki. Ni/Fe and Mg/Fe layered double hydroxides and their calcined derivatives: preparation, characterization and application on textile dyes removal / Rachid Elmoubarki, Fatima Zahra Mahjoubi, Alaâeddine Elhalil, Hanane Tounsadi, Mohamed Abdennouri, M'hamed Sadiq, Samir Qourzal, Abdeljalil Zouhri, Noureddine Barka // J. Mater. Res. Technol. – 2017. – Vol. 6. – No. 3. – P. 271–283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.09.007>.
- [117] Sajid Naseem. Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis / Sajid Naseem, Bianca Gevers, Regine Boldt, Frederick J. W. J. Labuschagné, Andreas Leuteritz // RSC Adv. – 2019. – Vol. 9. – P. 3030–3040. <https://doi.org/10.1039/c8ra10165e>.
- [118] Тамм, М.Е. Неорганическая химия – Ионные радиусы (по Шеннону и Прюитту): В 3 т. / Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / М.Е. Тамм, Ю. Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – 240 с.
- [119] Степанова, Л.Н. Исследование закономерностей закрепления анионных комплексов платины на основных носителях типа слоистых двойных гидроксидов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Степанова Людмила Николаевна. – Омск, 2014. – 164 с.
- [120] Fatima Zahra Mahjoubi. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterisation and dye removal properties / Fatima Zahra Mahjoubi, Abderrahim Khalidi, Mohamed Abdennouri, Noureddine Barka // Journal of Taibah University for Science. – 2017. – Vol. 11. – No. 1. DOI:10.1016/j.jtusci.2015.10.007.
- [121] Nawal Drici Setti. New acetate-intercalated CoNiFe, ZnNiFe and CoZnFe layered double hydroxides: Synthesis by forced hydrolysis in polyol medium and characterization / Nawal Drici Setti, Zoubir Derriche, Noureddine Jouini // Journal of Advances in Chemistry. – 2014. – Vol. 10. – No. 9. – P. 3097–3106. DOI: 10.24297/jac.v10i9.875.
- [122] Нгуен, Т.В.А. MgAl-слоистые двойные гидроксиды: синтез, характеристики, и их влияние на огнестойкие и механические свойства литьевого полиуретана / Т.В.А. Нгуен, Б.П.

- Толочко, Ф.К. Горбунов, А.А. Фаина // *Материаловедение*. – 2023. – Vol. 8. – P. 34–40.
- [123] Elaine C. Azevedo. UV and gamma irradiation effects on surface properties of polyurethane derivates from castor oil / Elaine C. Azevedo, Eduardo M. Nascimento, Gilberto O. Chierice, Salvador Claro Neto, Carlos M. Lepienski // *Polimeros*. – 2013. – Vol. 23. – No. 3. – P. 305–311, , <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.087>.
- [124] Kotal, M. Synthesis and characterization of polyurethane/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposites / M. Kotal, T. Kuila, S.K. Srivastava, A.K. Bhowmick // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – Vol. 114. – P. 2691–2699. DOI 10.1002/app.30791.
- [125] Hao Chen. Effect of particle size on the flame retardancy of poly(butylene succinate)/Mg(OH)₂ composites / Hao Chen, Xin Wen, Yanyan Guan, Jiakang Min, Yanliang Wen, Hongfan Yang, Xuecheng Chen, Yunhui Li, Xiuyun Yang, Tao Tang // *Fire Mater.* – 2016. – Vol. 40. – P. 1090–1096. <https://doi.org/10.1002/fam.2355>.
- [126] Jianping Shi. Effect of particle size on flame retardancy and mechanical properties of hydroxyethyl diphosphate modified aluminum hydroxide intrinsic polyethylene terephthalate / Jianping Shi, Wei Zeng, Zhiwang Yang, Ju Li, Pufang Zhao, Hongtao Li, Xingxing Yan, Na Wen, Ziqiang Lei, Denglong Chen, Jie Guan // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – Vol. 138. – No. 21. – 50500. <https://doi.org/10.1002/app.50500>.
- [127] Болдырев, В.В. Реакционная способность твердых веществ: (На прим. реакций терм. разложения) / В.В. Болдырев: Отв. ред. Шахтштейнер Т.П.; Рос. акад. наук. Сиб. отд-ние. Ин-т химии твердого тела и перераб. минер. сырья. – Новосибирск, 1997. – 303 стр.
- [128] Nguyen, T.V.A. Studying the effects of electron beam irradiation on thermal properties and particle size distribution of magnesium hydroxide / T.V.A. Nguyen, B.P. Tolochko, M.A. Mikhailenko, K.B. Gerasimov, M.R. Sharafutdinov // *AIP Conference Proceedings*. – 2020. – Vol. 2299. – No. 1. DOI. 10.1063/5.0030615.
- [129] Henly, E. The chemistry and physics of high energy reactions / E. Henly, E. Johnson.: University press, 1969. – 416 p.
- [130] Yanquan Ouyang. Preparation of ZnNiAl LDHs microspheres and their adsorption behavior and mechanism on U(VI) / Yanquan Ouyang, Yuanxin Xu, Limei Zhao, Mingzhan Deng, Pengfei Yang, Guowen Peng, Guojun Ke // *Scientific Reports - Nature portfolio*. – 2021. – Vol. 11. – 21625. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01133-5>.
- [131] Kiliaris, P. Polymers on fire in Polymer green flame retardants / P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides: Elsevier, 2014. – P. 1-43. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66406-6>.
- [132] Хенли, Э. Радиационная химия, Перевод с английского кандидата физико-математических

- наук В. Н. Лыцова / Э. Хенли, Э. Джонсон. – Ed. Москва: Атомиздат, 1974. – 416 с.
- [133] Shanmuganathan, K. Layered Double Hydroxides: An Emerging Class of Flame Retardants in Polymer green flame retardants / K. Shanmuganathan, C.J. Ellison. – Elsevier, 2014. – P. 675–707. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66406-6>.
- [134] Аюпов, Д.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов. Инструментальный анализ: учебное пособие / Д.А. Аюпов, В.Х. Фахрутдинова, Д.Б. Макаров. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2018. – 166 с.
- [135] Нгуен, Т.В.А. Влияние на механические характеристики полиуретана облучения электронами и модифицирующих добавок на основе слоистых тройных гидроксидов MgFeGa / Т.В.А. Нгуен, Б.П. Толочко, Ф.К. Горбунов, А.А. Фадина, М.А. Михайленко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Том 31. – No 6. – С. 753–758.
- [136] Gorbunov, F.K. Obtaining and studying materials for suppressing external vibrations at critical nodes of synchrotron radiation accelerators / F.K. Gorbunov, A.A. Fadina, T.V.A. Nguyen // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2023. – Vol. 87. – No. 5. – P. 595–599. DOI: 10.3103/S1062873822701672.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Кислородный индекс (КИ) – показывает содержание кислорода (в % об.), необходимое для поддержания горения полимером (или композиционным материалом).

Испытание КИ

Испытание КИ применяется для количественной оценки сопротивления воспламенению полимерного материала. В частности, оценивается минимальная концентрация кислорода в азоте, которая поддерживает горение материала в течение, по меньшей мере, 3 минут или которая необходима для расхода 5 см образца.

КИ выражается как:

$$\text{КИ} = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \cdot 100 \%$$

Следовательно, чем больше необходимо кислорода (чем выше значение КИ), тем более огнестойким считается материал. Учитывая, что воздух содержит 21 % кислорода, полимерные материалы со значением КИ:

- < 21 относятся к категории горючих;
- > 21 классифицируются как самозатухающие, поскольку их сгорание не может поддерживаться при температуре окружающей среды без участия внешнего источника энергии.

Используемое устройство состоит из стеклянной трубки, в которой образец установлен вертикально. Во время испытания медленный поток кислородно-азотной смеси подается на дно пробирки, а небольшое пламя в форме свечи подается на верх образца с целью зажечь его.

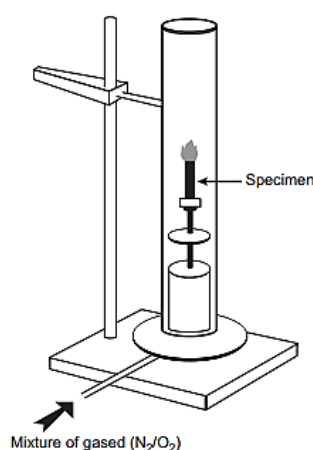


Рисунок приложения – Схематическое изображение устройства определения КИ

Литература

Kiliaris, P. Polymer green flame retardants (Chapter 1 Polymers on fire) / P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides. – Amsterdam.: Elsevier, 2014. – P.1–43.