

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
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», представленную  
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
1.4.15. Химия твердого тела

Цель работы Нгуен Тхи Ван Ань - получение новых «безопасных» антипиренов, не выделяющих ядовитые газы, на основе слоистых гидроксидов с улучшенными характеристиками. Данная цель была сформулирована на основе подробного анализа большого объема литературных данных, касающихся изучения огнеупорных свойств двойных и тройных гидроксидов.

Для достижения цели работы Нгуен Тхи Ван Ань самостоятельно синтезировала десятки двойных и тройных гидроксидов с разной стехиометрией (причем синтез MgFeGa-СТГ и ZnFeGa-СТГ проведен впервые), и исследовала их термические свойства.

Из синтезированных соединений Нгуен Тхи Ван Ань выбрала только те, которые при термическом разложении проявили наибольший экзотермический эффект. Этот выбор она обосновала тем, что величина экзотермического эффекта является одной из важных характеристик антипиренов – чем больше тепловой эффект, тем лучше антипирен, т.к. поглощая тепло во время горения антипирен экспоненциально от поглощенной энергии затрудняет горение. Отобранные гидроксиды были использованы для синтеза огнеупорных композитов полиуретан/гидроксид, которые тестировались на огнестойкость при внешнем воздействии игольчатым пламенем в соответствии с ГОСТ 27484-87.

Огневые испытания огнестойкости показали, что введение гидроксидов в полиуретан существенно повышает его огнестойкость. Кроме того, обнаружено, что впервые синтезированный гидроксид MgFeGa-СТГ на 6 % более эффективен, чем традиционно используемые двойные и тройные гидроксиды. Таким образом, одна из целей работы достигнута – разработан более эффективный, по сравнению с используемыми в настоящее время, антипирен MgFeGa-СТГ.

Нгуен Тхи Ван Ань исследовала также влияние каждого типа синтезированных слоистых гидроксидов на механические свойства полиуретана (ПУ), что, несомненно, представляет интерес при разработке новых огнеупорных материалов. Нгуен Тхи Ван Ань получила также данные о влиянии размера частиц слоистых гидроксидов и влиянии облучения электронным пучком высокой энергии на огнестойкие и механические свойства литьевого полиуретана.

**Практическая важность.** Выполненная работа имеет большую практическую важность, т.к. «безопасные» антипирены крайне востребованы в автомобильной и авиационной промышленности, а также важны для железнодорожного и морского транспорта.

**Актуальность.** Работа Нгуен Тхи Ван Ань чрезвычайно **актуальна**, т.к. полученные антипирены на основе слоистых гидроксидов за счет более высокой эффективности позволяют уменьшить вес композитов антипирен/пластик, что важно для использования, например, в авиационной промышленности.

**Достоверность.** Нгуен Тхи Ван Ань выполняла эксперименты на современном высокотехнологичном оборудовании. Обработка полученных данных производилась на основе известных физико-химических законов с учетом погрешностей. Все это обеспечивает **достоверность** полученных результатов.

**Новизна.** Нгуен Тхи Ван Ань обнаружила интересный, не описанных ранее в литературе эффект: при уменьшении размера частиц антипирена MFG-СТГ с 35 мкм до 60 нм, потеря массы композитов ПУ/MFG-СТГ в результате воздействия открытого игольчатого пламени возрастает с 0.155 г до 0.257 г (Таблица 15), а не уменьшается, как принято считать из общих теоретических предположений. Нгуен Тхи Ван Ань впервые оптимизировала стехиометрический состав двойных и тройных гидроксидов, что позволило увеличить их эндотермически эффект. Кроме того Нгуен Тхи Ван Ань впервые исследовала влияние радиации на физико-химические свойства антипиренов на основе слоистых гидроксидов, а также композитов полиуретан/СДГ и полиуретан/СТГ.

**Материалы диссертации соответствуют материалам статей** и сделанных докладов. Нгуен Тхи Ван Ань достаточно полно представила результаты работы в докладах на российских и международных научных конференциях, опубликовала 3

статьи в рецензируемых научных журналах. Это говорит о том, что автор хорошо владеет предметом исследования и у него высокая квалификация.

Диссертация хорошо структурирована, что улучшает восприятие материала.

**Выводы и рекомендации, сделанные в работе, обоснованы.** Диссертация и автореферат хорошо оформлены.

При ознакомлении с работой возник ряд вопросов и **замечаний**:

1. В работе не обоснован выбор галлия в качестве элемента, замещающего железо в СТГ. Стоимость сульфата галлия существенно (почти в 100 раз) превышает стоимость солей железа. В результате его применение в антипиренах вряд ли будет экономически оправданным.

2. Раздел 2.5.4. «Метод рентгеновской порошковой дифрактометрии на синхротронном излучении». В работе для РФА использовался порошковый дифрактометр D8 Advance, источником излучения в котором является рентгеновская трубка. Не понятно причем здесь СИ?

3. В методике по оценке размеров кристаллитов слоистых гидроксидов (размера областей когерентного рассеяния) на странице 47 диссертации не указано, учитывалось ли инструментальное уширение дифракционных рефлексов. Кроме того, вклад в уширение рефлексов могут давать не только размеры ОКР, но и микроискажения, оценка которых не проводилась.

Наличие микроискажений вполне вероятно, т.к. автор на стр. 53 сообщает, что «Процесс измельчения осуществляли в центробежно-планетарной мельнице модели ЭИ с корундовой футеровкой барабанов в течение одной минуты.....». Поэтому абсолютные значения размеров ОКР, приведенные без указания стандартного отклонения, не являются надежными.

Вызывает вопрос используемое время накопления при регистрации дифрактограмм - 0.2 с, т.е. при шаге 0.02 градуса и диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $70^\circ$  суммарное время съемки составляло ~11 минут, что недостаточно для получения статистически достоверного профиля рефлексов для последующей оценки параметров структуры – ОКР и микронапряжений.

Кроме того, в таблицах 8, 10 и 11 приводятся размеры кристаллитов в базальной плоскости  $D_a$ . По какому рефлексу или группе рефлексов проводилась оценка?



4. В диссертации не указана масса образцов СДГ и СТГ, получаемых за цикл синтеза. Следовало также показать выход конечного продукта относительно исходных солей.

5. В тексте разделов, касающихся метода соосаждения, присутствуют повторы, например, разделов 2.3.1 и 3.1.1.

6. На рисунке 18 диссертации (рентгенограмма MgAl-СДГ) следовало указать конкретное соотношение Mg-Al или привести все 4 дифрактограммы, как это сделано для других соединений. Справа от рефлекса 006 в области  $2\theta \sim 21.5^\circ$  присутствует неидентифицированный рефлекс, искажающий профиль рефлекса 006 и не относящийся к СДГ. Что это - результат статистической ошибки измерения интенсивности при крайне низком времени набора или примесная фаза?

7. В тексте на страницах 56 и 60 приводятся различные трактовки увеличения интенсивности рефлексов с уменьшением содержания  $Fe^{3+}$  для ZFG-СТГ и MFG-СТГ соответственно. В одном случае это увеличение выхода реакции, а в другом - увеличение кристалличности у синтезированных образцов. И объясняется это одинаково - различными ионными радиусами  $Fe^{3+}$  и  $Ga^{3+}$ , т.к. больший радиус у  $Fe^{3+}$  должен приводить к искажению октаэдрической структуры СДГ. Однако ионные радиусы  $Fe^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  отличаются на 3% - 0.63Å у Fe и 0.61Å у Ga, что даст незначительный вклад в искажение структуры. Более значимое отличие – существенно различные атомные факторы рассеяния Fe и Ga, напрямую влияющие на структурную амплитуду, и, соответственно, на интенсивность рефлексов.

8. Утверждение, приведенное автором на 71 странице «Отсутствие дифракционных пиков добавок в рентгенограммах композитов обусловлено фазовой чувствительностью дифрактометра равного 5 % к индивидуальной фазе» не является корректным. Предел обнаружения фазы методом рентгеновской дифракции зависит от многих факторов, в том числе от структурной амплитуды, зависящей от атомного номера элемента. Например, наличие W в смеси можно определить при его концентрации 0.1 масс%.

Данные замечания не ставят под сомнение выводы и не снижают общего хорошего впечатления о диссертации. Рецензируемая работа представляет собой законченное исследование, выполненное по актуальной тематике. Полученные

результаты содержат новизну и практическую значимость. Заявленная автором цель достигнута, все поставленные задачи решены. Содержание автореферата хорошо отражает основные положения диссертации. Результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела и удовлетворяет требованиям ВАК Минобрнауки России к кандидатским диссертациям («Положение о присуждении ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции)), а ее автор Нгуен Тхи Ван Ань заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент, главный научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН, доктор физико-математических наук (01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества)

Ковалев Дмитрий  
Юрьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН)

142432, Московская область, г. Черноголовка  
ул. Академика Осипьяна, д.8.

kovalev@ism.ac.ru

Телефон: +7(49652) 46210

Ковалев Дмитрий  
Юрьевич

Согласен на обработку персональных данных

Подпись

Ковалева Дмитрия Юрьевича заверяю.

Ученый секретарь ИСМАН  
кандидат технических наук

26.01.2024



Петров Евгений  
Владимирович