

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), г. Новосибирск

**Научный руководитель:** доктор химических наук  
**Толочко Борис Петрович**

**Официальные оппоненты:** **Ковалев Дмитрий Юрьевич**  
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, г. Черноголовка.

**Зарко Владимир Егорович**  
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург.

Защита состоится 14 февраля 2024 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета 24.1.148.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» декабря 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук

 Шахтшнейдер Татьяна Петровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Полиуретан (ПУ) получил широкое применение во многих областях благодаря своей хорошей гибкости, высокой стойкости к истиранию и широкому диапазону рабочих температур [1]. Однако, как и большинство полимеров, полиуретан обладает низкой пожаробезопасностью. Поэтому в полимеры добавляют различные антипирены для улучшения их огнестойкости.

Антипирены на основе галогенов используются наиболее широко из-за их высокой огнезащитной эффективности и низкой стоимости. Однако при горении этих соединений выделяется много токсичных продуктов, поэтому их применение постепенно сокращалось.

Антипирены на минеральной основе, такие как  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , обладают ограниченной эффективностью. Для получения требуемых характеристик огнестойкости в полимер вводят большое количество гидроксидов, что приводит к значительному увеличению массы и снижению механических свойств конечных изделий. Кроме того, температура разложения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  составляет около  $250^\circ\text{C}$  и  $350^\circ\text{C}$ , соответственно, что ограничивает их область применения. В последние годы для улучшения огнестойкости полимеров применяются различные «безопасные» неорганические антипирены, типичным представителем которых являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ).

СДГ, известные как гидротальцитовые соединения или анионная глина, относятся к классу слоистых материалов с общей формулой  $[(\text{M}^{\text{II}+})_{1-x}(\text{M}^{\text{III}+})_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{\text{m}-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [2]. Слои содержат двухвалентные  $\text{M}^{\text{II}+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ...) и трехвалентные  $\text{M}^{\text{III}+}$  ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ...) катионы металлов, а область между слоями занята уравнивающими заряд анионами  $\text{A}^{\text{m}-}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ...) и молекулами воды. Возможно получение структур СДГ, содержащих более одного двухвалентного и/или трехвалентного катиона. Такие вещества известны как слоистые тройные гидроксиды (СТГ).

**Степень разработанности темы исследования.** Изменение катионов металлов и их соотношений в слоях СДГ может привести к созданию многих типов СДГ с различными свойствами. В результате этого в последние десятилетия наблюдается рост публикаций, связанных с синтезом и применением новых систем СДГ в качестве антипиренов

для различных типов полимеров. Следует также отметить, что для получения наилучших огнезащитных свойств полимеров требуются различные типы СДГ. До сих пор нет полного понимания влияния различных двухвалентных и трехвалентных металлов в структуре слоистых гидроксидов (СГ) на их свойства как антипиренов. 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. В данной работе были синтезированы новые системы СТГ, содержащие ионы  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Ga^{3+}$ . Известно, что  $Fe_2O_3$ , который является продуктом разложения  $Fe(OH)_3$ , действует как стабилизатор защитного слоя на поверхности материалов во время горения [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 композиты на его основе с СГ были изготовлены методом горячего отверждения. Образцы СДГ/СТГ были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектропии. Были изучены огнезащитные и механические свойства ПУ и композитов СГ/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 было 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 совместного осаждения. 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 гранулометрического состава; 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  $[\text{Zn}_{1-x}(\text{Fe,Ga})_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot (\text{CO}_3^{2-})_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Mg}_{1-x}(\text{Fe,Ga})_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot (\text{CO}_3^{2-})_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Получены данные об их кристаллической структуре методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии Мёссбауэра.
2. При соотношении  $\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+} = 2:1$  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.
6. 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, соответствии результатов, полученных с помощью различных методов, применением статистической обработки данных, сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими представлениями и литературными данными международных исследований в данной области.

**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 Российская 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).

**Публикации по теме диссертации.** Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 печатных работах, в том числе, в 3 научных статьях в реферируемых журналах. Опубликовано 3 тезисов докладов в сборниках трудов международных и российских конференций.

**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.

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена



на 102 страницах, включая 41 рисунок и 18 таблиц. Список литературы содержит 136 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность работы, определены цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** изложен подробный анализ литературных данных о горении полимеров, классификации антипиренов и их принципе работы, а также применении радиационной химии в производстве огнезащитных материалов. Обобщены и проанализированы литературные данные по структуре, синтезу и применению СДГ особенно в качестве антипиренов для полимерных композитов, а также исследованию характеристик литьевого полиуретана.

**Во второй главе** описаны методы и объекты исследования, реактивы и использованная аппаратура. Образцы слоистых гидроксидов были синтезированы традиционным методом соосаждения. Были синтезированы литьевые полиуретаны методом полимеризации смеси преполимера и отвердителя. Композиты на основе полиуретана были получены введением гидроксидов в преполимер с последующей полимеризацией.

**Третья глава** посвящена изложению и обсуждению результатов исследования синтеза слоистых гидроксидов и их характеристики. Также изложены результаты исследования влияния каждого типа синтезированных слоистых гидроксидов на огнестойкие и механические свойства полиуретановых композитов ПУ/СГ. Получены и обсуждены результаты исследования влияния размера частиц слоистых гидроксидов и влияния облучения электронным пучком высокой энергии на огнестойкие и механические свойства литьевого полиуретана.

**В разделе 3.1** приведены результаты исследования характеристик синтезированных СДГ/СТГ. На рентгенограммах (рис. 1, 3, 6) всех синтезированных СДГ/СТГ наблюдаются все характерные дифракционные пики, которые хорошо согласуются со структурой гидротальцита.

Из Табл. 1 видно изменение межплоскостного расстояния  $d_{003}$  и, следовательно, изменение параметра решетки  $c$ , что связано с присутствием различного количества и типов межслойных анионов и молекул воды в межслойном пространстве разных образцов СДГ/СТГ.

Кроме того, у образцов MgAl-СДГ видно увеличение параметра  $a$  с увеличением доли катиона  $Mg^{2+}$ , обладающего большим ионным радиусом по сравнению с ионным радиусом  $Al^{3+}$ .

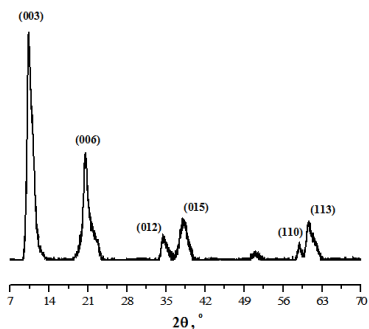


Рис. 1. Рентгенограмма MgAl-СДГ

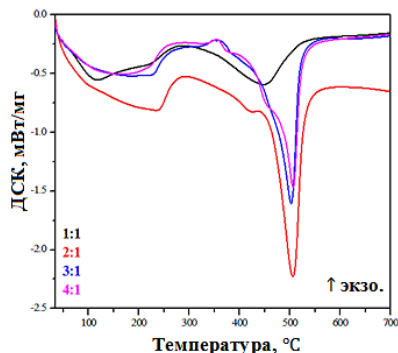


Рис. 2. ДСК кривые образцов MgAl-СДГ

Табл. 1. Параметры решетки образцов MgAl-СДГ, ZFG-СТГ и MFG-СТГ с различными соотношениями катионов

Слоты гидроксиды	Соотношение катионов	Параметры ячейки, нм		
		a	c	$d_{003}$
Mg:Al	1:1	0.3033	2.6035	0.8678
	2:1	0.3034	2.5803	0.8601
	3:1	0.3053	2.5807	0.8602
	4:1	0.3058	2.5613	0.8538
Zn:[Fe:Ga]	2:[0.8:0.2]	0.3125	2.3065	0.7688
	2:[0.67:0.33]	0.3123	2.2948	0.7649
	2:[0.5:0.5]	0.3115	2.3065	0.7688
Mg:[Fe:Ga]	2:[0.8:0.2]	0.3116	2.3261	0.7754
	2:[0.67:0.33]	0.3100	2.3261	0.7754
	2:[0.5:0.5]	0.3096	2.3340	0.7780

На ДСК кривых (рис. 2) видно, что при увеличении соотношения  $Mg^{2+}:Al^{3+}$  первый эндотермический пик смещается в сторону более высоких температур, что указывает на увеличение прочности слоев гидроксидов с межслойными анионами и молекулами воды. Как видно на рис. 2, максимальный эндотермический эффект наблюдается для образца

с молярным соотношением (2:1). Этот результат можно объяснить тем, что молярное соотношение  $Mg^{2+}:Al^{3+} = (2:1)$  соответствует высокому уровню упорядоченности катионов в структуре СДГ, что требует больше энергии для его термического разложения. Следовательно, СДГ с данным соотношением будет проявлять более эффективное огнезащитное действие при высоких температурах. Поэтому для получения композитов на основе полиуретана был выбран MgAl-СДГ с молярным соотношением  $Mg^{2+}:Al^{3+} (2:1)$ .

На рентгенограммах ZFG-СТГ (рис. 3) при молярном соотношении  $Fe^{3+}:Ga^{3+} [0.8:0.2]$  наблюдались пики при  $2\theta = 20.2^\circ; 20.8^\circ, 27.2^\circ$  и  $27.8^\circ$ , которые относятся к примесной фазе  $Zn(OH)_2$ .

Из рис. 3 и рис. 6 можно видеть, что интенсивность пиков увеличивалась с уменьшением содержания  $Fe^{3+}$  в образцах СТГ, что указывает на увеличение выхода продукта реакции, т.е. образование большего количества конечной фазы. Это происходит главным образом потому, что ионный радиус  $Fe^{3+}$  больше, чем ионный радиус  $Ga^{3+}$ , поэтому увеличение содержания  $Fe^{3+}$  приводит к замедлению реакции синтеза. Кроме того, это можно объяснять тем, что  $Fe^{3+}$  обладает большим ионным радиусом по сравнению с радиусом  $Ga^{3+}$ , поэтому увеличение содержания  $Fe^{3+}$  может приводить к искажению октаэдрической структуры СТГ, что приводит к уменьшению их кристалличности.

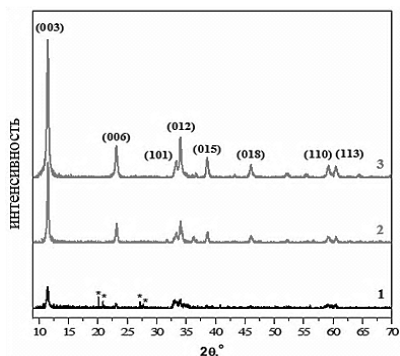


Рис. 3. Рентгенограммы ZFG-СТГ (\* –  $Zn(OH)_2$ )

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

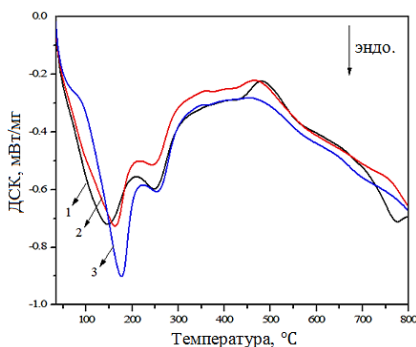


Рис. 4. ДСК кривые образцов ZFG-СТГ

Из полученных данных (табл. 1) для образцов СТГ можно наблюдать уменьшение параметра  $a$  в результате уменьшения количества

катионов железа (III). Следовательно, железо встраивается в те же кристаллографические позиции, что и остальные катионы.

ДСК кривые образцов ZFG-СТГ с различными соотношениями  $\text{Fe}^{3+}:\text{Ga}^{3+}$  показаны на рис. 4. Видно, что максимальный эндотермический эффект наблюдается для образца ZFG-СТГ с молярным соотношением 2:[0.5:0.5]. Этот результат хорошо согласуется с рентгенограммами на рис. 3, показывающими, что ZFG-СТГ с соотношением 2:[0.5:0.5] имеет структуру с большей степенью кристалличности среди этих образцов. Поэтому СТГ с данной стехиометрией выбран для получения композитов на основе полиуретана и исследования их огнезащитных и механических свойств.

Кроме РФА, для исследования локальной структуры ZFG-СТГ применялся метод Мёсбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры синтезированных образцов ZFG-СТГ представлены на рис. 5.

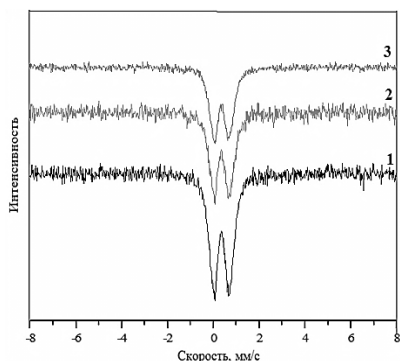


Рис. 5. Мессбауэровские спектры ZFG-СТГ образцов  
1 – (2:[0.8:0.2]); 2 –  
(2:[0.67:0.33]); 3 – (2:[0.5:0.5])

Все три спектра идентичны: с одинаковым химическим сдвигом ( $\delta$ ) в диапазоне от 0.35 до 0.36 мм/с и квадрупольным расщеплением ( $\Delta$ ) 0.67 – 0.70 мм/с. Из данных экспериментов можно сделать вывод, что во всех исследованных образцах ионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в октаэдрическом кислородном окружении, независимо от концентрации железа в исследованном диапазоне концентраций.

На рис. 7 показаны ДСК кривые образцов MFG-СТГ. Среди синтезированных образцов максимальный эндотермический эффект наблюдается при разложении образца с соотношением 2:[0.67:0.33]. Этот результат хорошо согласуется с рентгенограммами на рис. 6, что MFG-СТГ 2:[0.67:0.33] имеет структуру с большей степенью кристалличности среди данных образцов. Для последующего получения композитов MFG-СТГ/ПУ и исследований их огнестойких и механических свойств выбран состав MFG-СТГ 2:[0.67:0.33].

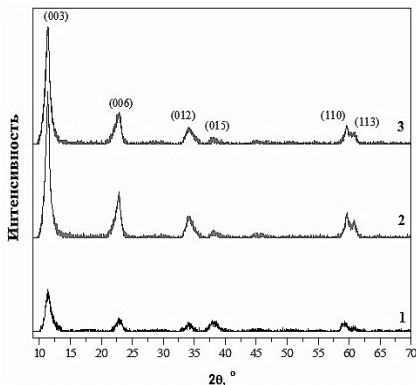


Рис. 6. Рентгенограммы MFG-СТГ

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

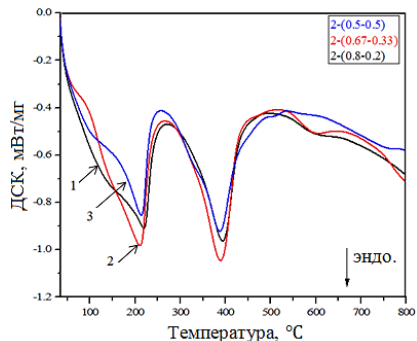
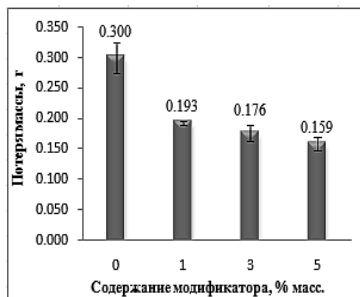
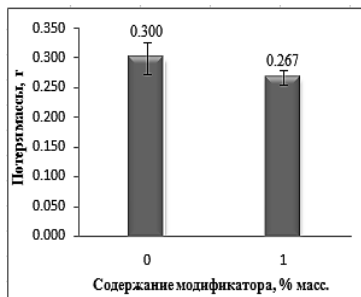


Рис. 7. ДСК кривые образцов MFG-СТГ

В **разделе 3.2** приведены результаты исследования огнестойких и механических характеристик полученных материалов на основе ПУ.



а



б

Рис. 8. Потеря массы при горении ПУ с MgAl-СДГ (а), Mg(OH)<sub>2</sub> (б)

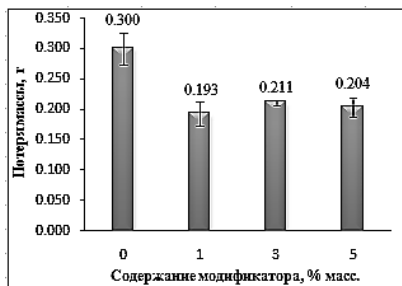


Рис. 9. Потеря массы при горении ПУ с ZFG-СТГ

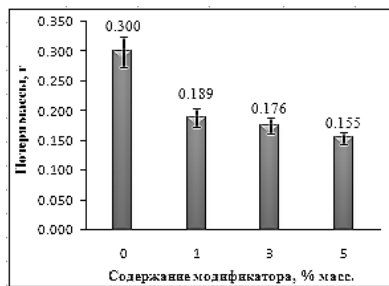


Рис. 10. Потеря массы при горении ПУ с MFG-СТГ

Установлено, что введение частиц слоистых гидроксидов в полиуретан приводит к снижению потери массы композитов при горении. Введение 5 масс. % MgAl-СДГ в ПУ приводит к снижению потери массы с 0.300 до 0.159 г (рис. 8а). Из рис. 8б видно, что введение 1 масс. % Mg(OH)<sub>2</sub> в ПУ приводит к уменьшению потери массы на 10 %, в то время как применение MgAl-СДГ в том же количестве приводит к уменьшению на 35.7 %. Таким образом, MgAl-СДГ является более эффективным антипиреном по сравнению с Mg(OH)<sub>2</sub>.

Механизм действия СДГ в качестве антипирена можно описать следующим образом. С одной стороны, реакция разложения СДГ является эндотермической, поэтому при горении композитов тепло расходуется на разложение наполнителя, тем самым 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. С другой стороны, в отличие от простых гидроксидов металлов, в межслойном пространстве СДГ/СТГ содержится много молекул воды, которые высвобождаются перед разложением гидроксидов металлов. Следовательно, это приводит к повышению огнезащитной эффективности СДГ/СТГ по сравнению с простыми гидроксидами металлов.

Полученные результаты показывают, что наибольшая огнестойкость наблюдается при введении 5 масс. % MFG-СТГ в ПУ. Поэтому дальнейшее исследование было посвящено именно MFG-СТГ. Механические свойства ПУ и композитов на его основе представлены в Табл. 2.

Исследована зависимость изменения механических свойств композитов на основе полиуретана от содержания модификатора (до 5 масс. %). Исходный полиуретан (ПУ-0) имеет плотность 1.13 г/см<sup>3</sup>. Введение разных видов и количества антипиренов в полимер не изменило плотность материалов, но повысило их предел прочности при растяжении, модуль Юнга и уменьшило деформацию при растяжении.

Введение 1 масс. % ZFG-СТГ в полимерную матрицу привело к увеличению предела прочности при растяжении с 21.0 до 28.3 МПа.

Табл. 2. Механические свойства ПУ и его композитов в зависимости от типов и количеств модификатора (в табл. “мод-ра” – модификатора)

Тип мод-ра	Кол-во мод-ра, % масс.	Твердость по Шору А	Предел прочности, МПа	Деформация, %	Модуль Юнга, МПа
нет	0	91.3 ± 0.1	21.0 ± 0.4	581.5 ± 29.0	36.4 ± 0.8
MgAl-СДГ	1	95.5 ± 0.2	26.2 ± 0.5	455.5 ± 20.5	47.9 ± 1.2
	3	95.6 ± 0.4	19.0 ± 1.6	336.5 ± 26.2	56.1 ± 0.9
	5	95.4 ± 0.1	20.7 ± 2.6	538.5 ± 82.7	53.7 ± 2.5
ZFG-СТГ	1	95.7 ± 0.5	28.3 ± 0.7	487.5 ± 26.2	50.5 ± 2.2
	3	95.6 ± 0.3	23.3 ± 1.7	490.5 ± 10.6	51.2 ± 0.2
	5	93.8 ± 0.4	12.1 ± 0.1	448.0 ± 42.4	56.7 ± 0.1
MFG-СТГ	1	96.2 ± 0.2	25.1 ± 3.0	431.5 ± 55.9	48.7 ± 3.4
	3	96.2 ± 0.3	27.3 ± 0.8	546.0 ± 1.4	46.4 ± 0.7
	5	95.4 ± 0.5	20.8 ± 1.3	577.5 ± 48.8	51.0 ± 2.3

Увеличение механических характеристик полимеров в результате модифицирования СДГ/СТГ можно объяснить сильными межфазными взаимодействиями между гидроксильными группами в структуре СДГ/СТГ и полярными группами полиуретановых цепей. Кроме того, введение модификатора в полимер в оптимальной концентрации (до 3 масс. %) приводит к затруднению перемещения макромолекул относительно друг друга, вследствие чего улучшаются механические свойства материалов. При превышении оптимального содержания СДГ механические свойства композиционных материалов снижаются, что связано с образованием агрегатов модификатора, т.е. с уменьшением количества частиц, взаимодействующих с макромолекулами полимерного материала.

**Раздел 3.3** направлен на исследование изменения ПУ при введении в него MFG-СТГ с помощью методов РФА и ИК-спектроскопии.

Из рис. 11 видно, что чистый полиуретан имеет аморфную структуру с широким пиком при  $2\theta = 20^\circ$ , что связано с межплоскостным расстоянием, соответствующим ароматическим кольцам цепи.

Также установлено, что введение MFG-СТГ до 5 масс. % в матрицу ПУ не привело к изменению рентгенограмм. Рентгенограммы ПУ-0 и

композитов практически одинаковые, дифракционные пики MFG-СТГ не проявились в композитах. Отсутствие дифракционных пиков добавок в рентгенограммах композитов обусловлено фазовой чувствительностью дифрактометра, равного 5 % по отношению к индивидуальной фазе.

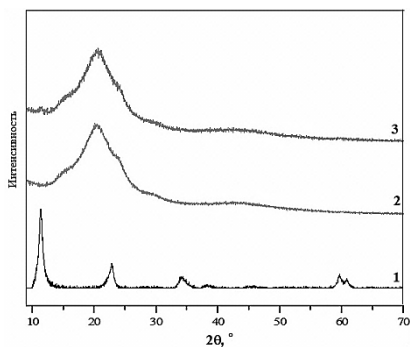


Рис. 11. Рентгенограмма MFG-СТГ 2:[0.67:0.33] (1); ПУ-0 (2); MFG-СТГ (5 масс. %)/ПУ (3)

На Рис. 12 представлены фотографии ПУ-0 и MFG-СТГ/ПУ композитов. Видно, что частицы СТГ достаточно равномерно распределены в объеме полиуретановой матрицы.

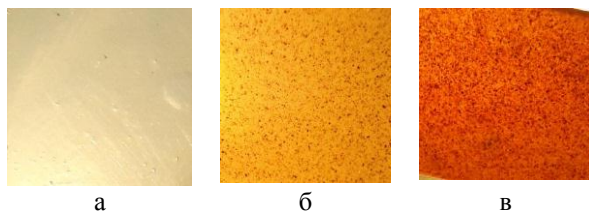


Рис. 12. Фотографии ПУ-0 (а); MFG-СТГ (1 масс. %)/ПУ (б); MFG-СТГ (5 масс. %)/ПУ (в)

Изменение надмолекулярной структуры ПУ в результате добавления слоистых гидроксидов в полимерную матрицу исследовали с помощью ИК-спектроскопии. Спектры приведены на рис. 13.

Видно, что добавление MFG-СТГ в ПУ привело к смещению полосы, которая относится к валентным колебаниям NH-групп, в сторону меньших волновых чисел (рис. 13б). Это изменение, по видимому, 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. Образовавшиеся водородные связи улучшили свойства композитных материалов.



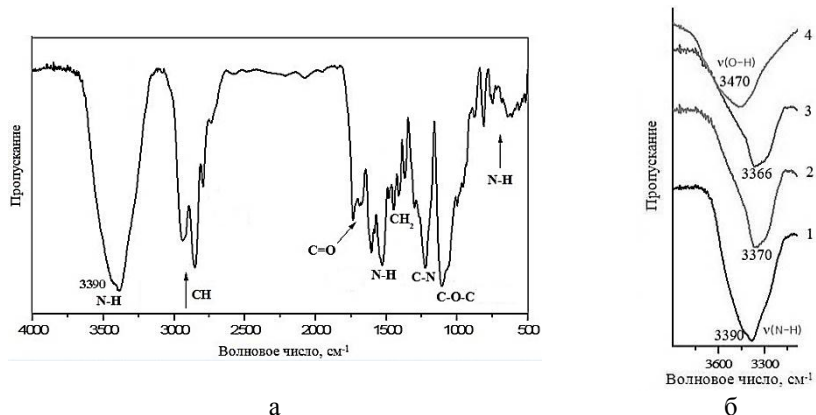


Рис. 13. (а) ИК-спектр ПУ; (б) ИК-спектры образцов:  
 (1) ПУ-0; (2) ПУ/MFG (1 масс.%); (3) ПУ/MFG (5 масс.%); (4) MFG-СТГ

В **разделе 3.4** рассмотрено влияние размера частиц MFG-СТГ (5 масс. %) на огнестойкие и механические свойства полиуретановых композитов. MFG-СТГ после процесса синтеза измельчали до размера менее 0.25 мм и менее 0.14 мм, которые в дальнейшем обозначены как MFG-p1 и MFG-p2, соответственно.

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.

Согласно данным испытаний потери массы (Табл. 3) в результате воздействия открытого игольчатого пламени на ПУ и ПУ/MFG-СТГ композиты с разными размерами частиц MFG-СТГ, установлено, что применение MFG-p1 с большим размером частиц (3.5 мкм) приводит к меньшей потере массы по сравнению с этим показателем при использовании MFG-p2 (0.06 мкм).

Табл. 3. Показатель влияния размера частиц MFG-СТГ на огнестойкость ПУ композитов

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

Полученный результат объясняется тем, что скорость разложения MFG-p2 намного быстрее, чем скорость разложения MFG-p1. В

результате, это приводит к выделению большого количества воды за короткое время, что разрушает образующийся защитный слой на поверхности материалов в результате разложения СТГ. Поэтому огнестойкость композитов на основе MFG-p2 снижается. И наоборот, частицы большего размера MFG-p1 постепенно разлагались во время горения, скорость выделения воды была медленнее, поэтому защитный слой на поверхности материалов мог лучше сохранять свою форму, что, в свою очередь, продемонстрировало более эффективное огнезащитное действие в процессе горения материалов.

Табл. 4. Показатели влияния размера частиц MFG-СТГ на механические свойства ПУ композитов

	ПУ-0	ПУ/MFG-p1	ПУ/MFG-p2
Деформация, %	581.5 ± 29	577.5 ± 48.8	610.0 ± 9.2
Предел прочности, 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

Результаты исследования влияния размера частиц MFG-СТГ на механические свойства ПУ/MFG-СТГ композитов (Табл. 4) показывают, что введение в структуру ПУ частиц различного размера MFG-СТГ привело к увеличению модуля Юнга композитов на 40.1 % и 29.9 % при использовании MFG-p1 и MFG-p2, соответственно. Также наблюдается снижение прочности при растяжении для композитов с MFG-p2 с 21.0 до 17.2 МПа.

Таким образом, установлено, что применение частиц MFG-СТГ размером 3.5 мкм приводит к повышению огнестойких и механических свойств композитов на основе полиуретана по сравнению с частицами размером 0.06 мкм.

В **разделе 3.5** исследовано влияние облучения на механические и огнестойкие свойства ПУ и его композитов.

В результате электронно-лучевой обработки при дозе 100 кГр предел прочности при растяжении полиуретана увеличивается (с 21.0 до 26.7 МПа) (Табл. 5), что объясняется сшиванием полиуретановой матрицы под воздействием облучения. Прочность при растяжении значительно снижается с увеличением дозы облучения, что связано с разрушением связей в полимерной матрице.

Табл. 5. Механические свойства ПУ и ПУ композитов до и после облучения

MFG-СТГ, % масс.	Дозы обл., кГр	Твердость	Предел прочности, МПа	Деформация, %	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

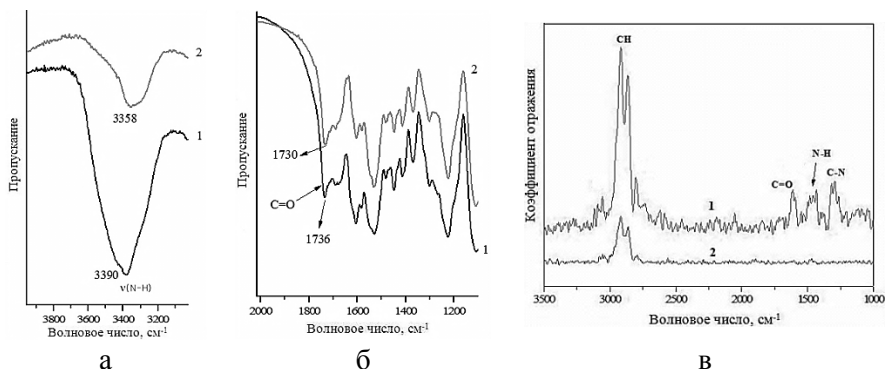


Рис. 14. ИК-спектры в области частот колебаний (а) N-H и (б) C=O групп; (в) КР-спектры ПУ

1 – ПУ без облучения; 2 – ПУ с облучением (при дозе 100 кГр)

Облучение электронным пучком вызывало смещение полос, характеризующих валентные колебания групп N-H и C=O, в сторону

более низких частот (рис. 14): с  $3390\text{ см}^{-1}$  (ПУ-0) до  $3358$  (облученного дозой  $100\text{ кГр}$ ) для полосы групп N-H; с  $1736\text{ см}^{-1}$  (ПУ-0) до  $1730\text{ см}^{-1}$  (облученного дозой  $100\text{ кГр}$ ) для полосы групп C=O. Эти результаты свидетельствуют об образовании большого количества водородных связей в полимерной системе, что приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию макромолекул полимера друг с другом, значительно увеличивая значение прочности при растяжении.

Из полученных результатов (табл. 5) 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  $100\text{ кГр}$  повышается по сравнению с этим значением для исходного полиуретана, и, по-видимому, не меняется после облучения с дозой  $300\text{ кГр}$ , а после  $600\text{ кГр}$  – значительно снижается. Значение предела прочности при растяжении образца облученного дозой  $600\text{ кГр}$  полиуретана с  $5\text{ масс. \% MFG}$  –  $17.9\text{ МПа}$ , что ниже на  $14.8\%$  по сравнению с этим значением для ПУ-0 ( $21.0\text{ МПа}$ ).

Снижение предела прочности при облучении связано с изменением структуры MFG-СТГ под действием облучения и образованием агрегатов при увеличении концентрации СТГ. Результаты РФА и ИК-спектроскопии необлученного и облученного MFG-СТГ при дозе  $600\text{ кГр}$  (влияние облучения на структуру СТГ) представлены на Рис. 15, Рис. 16.

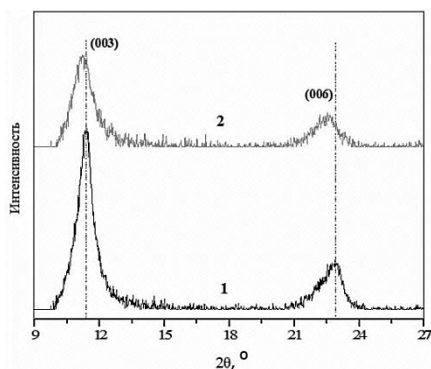


Рис. 15. Рентгенограммы образца MFG-СТГ

1 – необлученный образец; 2 – облученный образец (дозой  $600\text{ кГр}$ )

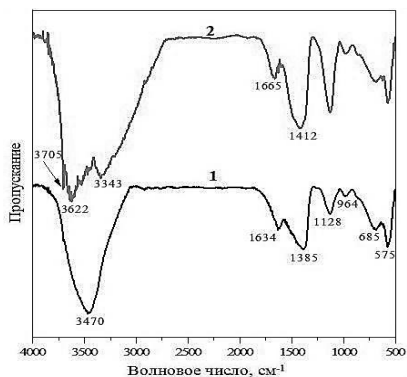


Рис. 16. ИК-спектры образца MFG-СТГ

На рис. 15 наблюдается 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  $11.403^\circ$  в необлученном до  $11.189^\circ$  в облученном образце, и с  $22.879^\circ$  до  $22.549^\circ$  рефлексов (003) и (006), соответственно. Эти изменения указывают на увеличение межслоевых расстояний, что вызвано появлением дополнительной однознаковой ионизации в слоях СТГ, что привело к дополнительному отталкиванию между слоями СТГ.

После облучения полоса в ИК-спектре с центром при  $3470 \text{ см}^{-1}$ , которая связана с валентными колебаниями О-Н гидроксильных групп и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , уширяется в сторону меньшей частоты и расщепляется на несколько полос при  $3705$ ,  $3622$  и  $3343 \text{ см}^{-1}$  (рис. 16). Это может быть связано с:

- образованием свободных О-Н (т.е. анионов  $\text{OH}^-$ ) (полосы при  $3705$  и  $3622 \text{ см}^{-1}$ ), что можно описать процессами:
 
$$\text{H}_2\text{O} + e^- = \text{OH}^- + \text{H} \quad (1)$$



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

Наблюдается сдвиг полосы, которая относится к деформационным колебаниями молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (с  $1634$  до  $1665 \text{ см}^{-1}$ ), что связано с изменением силовой постоянной деформационных колебаний молекул воды. Также виден сдвиг полосы, которая связана с антисимметричными валентными колебаниями карбоната (с  $1385$  до  $1412 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об уменьшении длины связей между С и О по сравнению со связью между С и О в необлученном образце. Таким образом, частично ослабевают связи между ОН-группами в слое гидроксидов и анионами  $\text{CO}_3^{2-}$  в межслоевых пространствах, и освобождаются свободные О-Н связи (реакции 1 и 2, упомянутые выше).

Потеря массы ПУ-0 (рис. 17а) уменьшается на 19.4 % после обработки электронным пучком вплоть до достижения дозы облучения  $300 \text{ кГр}$ , что связано с образованием водородных связей в полимерной матрице. Это приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию макромолекул полиуретана друг с другом и повышению

огнезащитных свойств полимера. Дальнейшее увеличение дозы облучения до 600 кГр привело к увеличению потери массы ПУ, что можно объяснить разрушением связей в полимере. После облучения потеря массы СТГ/ПУ композитов увеличивается (рис. 17б), что связано с ослаблением структуры самого СТГ и разрушением связей в ПУ под воздействием облучения (как отмечено выше).

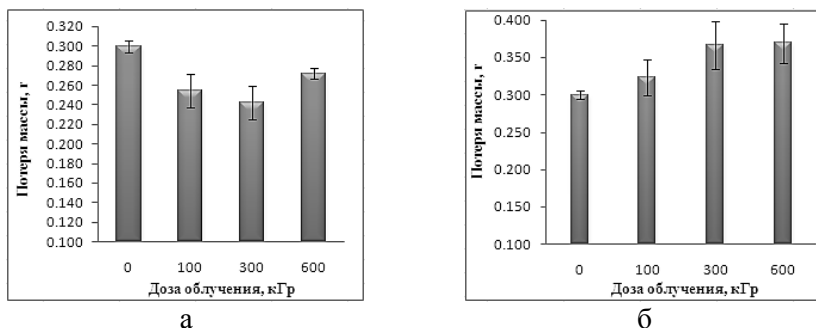


Рис. 17. Потеря массы в зависимости от дозы облучения при горении ПУ-0 (а) и ПУ/MFG-СТГ (1 масс. %) композитов (б)

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

## 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 и 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.

### Список цитируемой литературы

1. Szycher, M. Szycher's handbook of polyurethanes / Michael Szycher. – 2<sup>nd</sup> 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 Е., Марауска Ю. Образующая изолирующий слой композиция и ее применение. – Патент 2690366 РФ, 31 мая 2019.
4. Yuji Araki, Masaya Ikuno, Tomoshi Hayasaka. Resin composition and resin molding. – Patent 6398404 JP, 04 Feb. 2016.

### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

*Статьи в рецензируемых научных журналах:*

1. **T.V.A. Nguyen**, В.Р. Tolochko, М.А. Mikhailenko, К.В. Gerasimov, М.Р. Sharafutdinov. Studying the effects of electron beam irradiation on thermal properties and particle size distribution of magnesium hydroxide // AIP

Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2299. – Iss. 1. - Article 040005.  
DOI: 10.1063/5.0030615.

2. **Т.В.А. Нгуен**, Б.П. Толочко, Ф.К. Горбунов, А.А. Фаина. MgAl-слоистые двойные гидроксиды: синтез, характеристики, и их влияние на огнестойкие и механические свойства литьевого полиуретана // Материаловедение. – 2023. – № 8. – С. 34–40. DOI: 10.31044/1684-579X-2023-0-8-34-40.
3. **Т.В.А. Нгуен**, Б.П. Толочко, Ф.К. Горбунов, А.А. Фаина, М.А. Михайленко. Влияние на механические характеристики полиуретана облучения электронами и модифицирующих добавок на основе слоистых тройных гидроксидов MgFeGa // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31. – № 6. – С. 753–758. DOI: 10.15372/KhUR2023523.

*Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:*

1. **T.V.A. Nguyen**, B.P. Tolochko, M.A. Mikhailenko, K.B. Gerasimov, M.R. Sharafutdinov. Studying the effects of electron beam irradiation on thermal properties and particle size distribution of magnesium hydroxide // Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application (SFR-2020): Book of abstracts (Novosibirsk, 13–16 July, 2020). Novosibirsk: Budker INP, 2020. – P. 46–47.
2. **Нгуен Т.В.А.**, Толочко Б.П., Горбунов Ф.К., Фаина А.А., Михайленко М.А. MgAl-слоистые двойные гидроксиды: Синтез, характеристики, и их эффекты на огнестойкие и механические свойства литьевого полиуретана // V Всероссийская научная конференция с международным участием “Энерго- и ресурсо-эффективность малоэтажных жилых зданий”: Тезисы докладов (Новосибирск, 11–12 октября 2022 г.). – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2022. – С. 15.
3. **Nguyen T.V.A.**, Tolochko B.P., Gorbunov F.K., Fadina A.A. The effect of the particle size of MgFeGa-layered triple hydroxides on the fire-resistant and mechanical properties of polyurethane // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: Book of abstracts (Novosibirsk, 21–24 November, 2022). Novosibirsk. – 2022. – P. 159.



## **Благодарности**

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю д.х.н. Толочко Б.П. за постановку задачи и помощь в работе, а также к.т.н. Горбунову Ф.К., к.х.н. Михайленко М.А. и Фадиной А.А. за помощь на протяжении всей работы.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам ИХТТМ СО РАН: к.х.н Ухиной А.В., к.х.н Герасимову К.Б., к.х.н. Шарафутдинову М.Р., к.х.н. Уткину А.В., д.ф.-м.н. Просанову И.Ю., Воробьеву А.М., Петрову С.А.