

УТВЕРЖДАЮ

И.О. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
директор Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, профессор
Кузнецов Михаил Владимирович



« 12 » января 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе 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»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность темы диссертационного исследования

Антипирены на минеральной основе, такие как Al(OH)₃ и Mg(OH)₂, считаются безопасными по сравнению с антипиренами на основе галогенов, т.к. во время работы не выделяют ядовитых газов. Однако для получения требуемых характеристик огнестойкости в полимер приходится вводить большое количество гидроксидов, что приводит к значительному увеличению массы и снижению механических свойств конечных изделий. Кроме того, температура разложения Al(OH)₃ и Mg(OH)₂ лежит в диапазоне 250 - 350 °С, что ограничивает их область применения.

В последние годы для улучшения огнестойкости полимеров применяют слоистые двойные и тройные гидроксиды, содержащие двухвалентные и трехвалентные катионы металлов.

Научная новизна

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 полиуретана (ПУ).

Показано, что использование в разработанных композитах на основе полиуретана слоистых гидроксидов металлов в количестве 1, 3 и 5 масс. % приводит к уменьшению величины потери массы при горении и к улучшению механических свойств по сравнению с чистым ПУ.

Показано, что слоистые гидроксиды, содержащие в составе цинк, обладают низкими показателями огнестойкости по сравнению с гидроксидами, содержащими магний, по причине разной термической стабильности.

Установлено, что включение в полиуретановые композиты 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.

Установлено, что облучение чистого полиуретана электронным пучком при дозе 100 кГр приводит к уменьшению потери массы образцов при горении и к увеличению твердости и предела прочности при растяжении.

Структура и содержание 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.

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 анализ литературных данных о горении полимеров, классификации антипиренов и принципе их работы, а также применении радиационной химии в производстве огнезащитных материалов. Проанализированы литературные данные по структуре, синтезу и применению СДГ, особенно в качестве антипиренов для полимерных композитов.

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

Третья глава посвящена изложению и обсуждению результатов исследования синтеза слоистых гидроксидов и их характеристики. Изложены результаты исследования влияния каждого типа синтезированных слоистых гидроксидов на огнестойкие и механические свойства полиуретановых композитов. Обсуждены результаты исследования влияния размера частиц слоистых гидроксидов и влияния облучения электронным пучком на огнестойкие и механические свойства литьевого полиуретана.

В разделе 3.1 приведены результаты исследования характеристик синтезированных СДГ/СТГ. На рентгенограммах всех синтезированных СДГ/СТГ наблюдаются все характерные дифракционные пики, которые хорошо согласуются со структурой гидротальцита.

Из данных ДСК для образцов MgAl-СДГ следует, 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. Максимальный эндотермический эффект наблюдается для образца с молярным соотношением (2:1) в соответствии с тем, что молярное соотношение $Mg^{2+}:Al^{3+} = 2:1$ отвечает более высокому уровню упорядоченности катионов в структуре СДГ, что требует больше энергии для его термического разложения. Сделан вывод, что СДГ с данным соотношением будет более эффективно работать при высоких температурах. Поэтому для получения композитов на основе полиуретана был выбран MgAl-СДГ с молярным соотношением $Mg^{2+}:Al^{3+} = 2:1$.

Обнаружено, что увеличение содержания Fe^{3+} в слоистых тройных гидроксидах приводит к замедлению реакции синтеза, что объяснено автором существенно большим диаметром иона Fe^{3+} по сравнению с радиусами других катионов металлов.

Из данных ДСК для системы ZFG-СТГ с различными соотношениями $Fe^{3+}:Ga^{3+}$ сделан вывод, что максимальный эндотермический эффект наблюдается для образца ZFG-СТГ с молярным соотношением 2:[0.5:0.5]. Этот результат хорошо согласуется с рентгенограммами, 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 был выбран для получения композитов на основе полиуретана и исследования их огнезащитных и механических свойств.

Для исследования локальной структуры трех составов ZFG-СТГ применялся метод Мёссбауэровской спектроскопии. Все три спектра идентичны и характеризуются одинаковым химическим сдвигом в диапазоне от 0.35 до 0.36 мм/с и квадрупольным расщеплением (Δ) 0.67 – 0.70 мм/с. Из данных экспериментов в диссертации сделан вывод, что во всех исследованных образцах ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении, независимо от концентрации железа в исследованном диапазоне концентраций.

Среди синтезированных образцов MFG-СТГ максимальный эндотермический эффект наблюдался при разложении образца с соотношением 2:[0.67:0.33]. Этот результат хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа: MFG-СТГ 2:[0.67:0.33] имеет структуру с большей степенью кристалличности среди данных образцов. Для последующего получения композитов MFG-СТГ/ПУ и исследования их огнестойких и механических свойств был выбран этот состав.

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

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. Введение 1 масс. % Mg(OH)₂ 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, показано, что MgAl-СДГ является более эффективным антипиреном по сравнению с Mg(OH)₂. При этом наибольшая огнестойкость наблюдается при введении 5 масс. % MFG-СТГ в ПУ.

Исследована зависимость изменения механических свойств композитов на основе полиуретана от содержания модификатора. Введение 1 масс. % ZFG-СТГ в полимерную матрицу привело к увеличению предела прочности при растяжении с 21.0 до 28.3 МПа.

Раздел 3.3 посвящен исследованию изменения полиуретана при введении в него MFG-СТГ с помощью методов РФА и ИК-спектроскопии. Установлено, что добавление MFG-СТГ в ПУ приводит к смещению полосы, которая относится к валентным колебаниям NH-групп, в сторону меньших волновых чисел, что обусловлено образованием водородных связей.

В разделе 3.4 рассмотрено влияние размера частиц MFG-СТГ (5 масс. %) на огнестойкие и механические свойства полиуретановых композитов.

Синтезированные составы измельчали в двух режимах. В соответствии с данными анализа распределения частиц по размерам, образцы характеризовались средним размером частиц 3.5 мкм и 0.06 мкм.

Согласно данным потери массы, в результате воздействия открытого игольчатого пламени на ПУ и ПУ/MFG-СТГ, установлено, что применение MFG-СТГ с большим размером частиц (3.5 мкм) приводит к меньшей потере массы, чем при использовании образцов с размером частиц 0.06 мкм.

Результаты исследования влияния размера частиц MFG-СТГ на механические свойства ПУ/MFG-СТГ композитов показали, что введение в структуру ПУ частиц MFG-СТГ различного размера приводит к увеличению модуля Юнга композитов на 40.1 % и 29.9 % при использовании частиц MFG большего и меньшего размера, соответственно.

Таким образом, в работе установлено, что применение частиц MFG-СТГ большего размера приводит к более значительному повышению огнестойких и механических свойств композитов на основе полиуретана по сравнению с использованием частиц MFG-СТГ меньшего размера.

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

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

Значение предела прочности при растяжении образца полиуретана, облученного дозой 600 кГр, увеличивается до 21.0 МПа. Значение предела прочности при растяжении образца полиуретана с 5 масс. % MFG-СТГ облученного той же дозой – 17.9 МПа, что ниже на 14.8 % по сравнению с этим значением для чистого полиуретана. Снижение предела прочности при облучении композита связано с уменьшением числа водородных связей.

Установлено, что предел прочности при растяжении композитов ПУ/MFG-СТГ при одной и той же дозе облучения уменьшается с увеличением количества слоистых тройных гидроксидов.

Согласно данным испытаний потери массы в результате воздействия открытого игольчатого пламени на ПУ и ПУ/MFG-СТГ, установлено, что потеря массы чистого полиуретана уменьшается на 19.4 % после обработки электронным пучком вплоть до достижения дозы облучения 300 кГр, что связано с образованием водородных связей в полимерной матрице. В случае композитов СТГ/ПУ после облучения потеря массы увеличивается, что связано с ослаблением структуры самого СТГ и разрушением связей в полиуретане под воздействием облучения.

Теоретическая и практическая значимость

Разработаны составы композитов на основе литьевого полиуретана, которые содержат частицы разных типов слоистых гидроксидов, обладающие повышенными огнестойкими и механическими свойствами. Показано 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 полиуретана и его композитов, содержащих частицы слоистых гидроксидов.

Полученные результаты могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов с повышенной огнестойкостью и улучшенными механическими свойствами. Эти композиты могут быть применены как негорючий материал в авиастроении и автомобилестроении.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью результатов, соответствием результатов, полученных с помощью различных методов, сопоставлением экспериментальных данных с теоретическими представлениями и литературными данными международных исследований в данной области.

Апробация работы и публикация результатов

Основное содержание работы опубликовано в 3-х статьях в научных изданиях, которые индексируются в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также представлено на профильных международных и российских научных конференциях.

Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации

Все научные положения и выводы, представленные в диссертационной работе, сформулированы грамотно и четко и в полной мере отражают результаты диссертационной работы.

Работа обладает единством, ее структурные части хорошо взаимосвязаны друг с другом, выводы сделаны на основе достоверных экспериментальных данных, которые не противоречат основным научным закономерностям. Автореферат соответствует диссертационной работе, емко отражая её суть.

Вместе с тем имеется ряд следующих замечаний и вопросов:

1. Экзотермический эффект MgAl-СДГ наблюдается при соотношении 2:1 и составляет 22 мВт/мг (Таблица 9, Рисунок 19, стр. 55). Экзотермический эффект впервые синтезированного антипирена MFG-СТГ наблюдается при соотношении 2(0.67-0.33) и составляет 1 мВт/мг (рисунок 24, стр. 62).
Замечание: автор не объясняет, почему эффект у двух практически одинаковых систем отличается в 22 раза.
2. При термическом разложении MgAl-СДГ, синтезированном в соотношении 2:1, общая потеря массы составляет 35 % (Таблица 9, Рисунок 19, стр. 55). При термическом разложении впервые синтезированного антипирена MFG-СТГ общая потеря массы составляет 32 % (рисунок 24, стр. 62). Анализируя величины общей потери массы двух систем MgAl-СДГ и MFG-СТГ при термическом разложении, можно сделать неверный вывод, что система MFG-СТГ является более эффективным антипиреном, чем система MgAl-СДГ всего на 3 %. Проведенный нами расчёт без учета буферной массы металлов показывает, что система MFG-СТГ является более эффективным антипиреном, чем система MgAl-СДГ на 6 %.
Замечание: автор сравнивает общую потерю массы при термическом разложении, что не верно, т.к. при этом расчёте не учитывается существенная разница в массе металлов (в 1,5 раза). Нужно рассчитывать изменения массы только в гидроксильной группе.
3. Недостатком работы является то, что автор не учитывает роль кислорода в термических эффектах окисления металлов гидроксидов. В частности, какой механизм образования и расходования кислорода в реакциях термического разложения двойных и тройных слоистых гидроксидов?
4. В разделе 3.4 допущена ошибка в обозначении размеров частиц порошков.
5. На наш взгляд, следует дополнительно пояснить обоснованность выбора ПУ в качестве конструкционного полимерного материала.

Сделанные замечания не снижают положительное впечатление от диссертационной работы Нгуен Тхи Ван Ань.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует заявленной отрасли наук - химические науки и специальности 1.4.15. Химия твердого тела. Согласно паспорту специальности, область исследования соответствует пунктам 1, 2, 8:

- (1) Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.
- (2) Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов.
- (8) Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и

химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.


Заключение

По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований и уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа «СИНТЕЗ MgAl-, MgFeGa- И ZnFeGa-СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА ОГНЕСТОЙКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ», полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о присуждении ученых степеней» (Раздел II, пункты 9-11, 13, 14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации No 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а её автор Нгуен Тхи Ван Ань заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

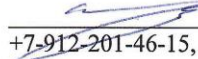
Отзыв обсужден и одобрен на научном семинаре лаборатории «Физико-химия дисперсных систем» при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург (протокол № 1 от 10 января 2024 г.).

Отзыв ведущей организации на диссертацию Нгуен Тхи Ван Ань составили:

Заведующий лабораторией «Физико-химия дисперсных систем», доктор химических наук, специальность - 02.00.04: Физическая химия (окисление, горение, фазовые превращения в условиях нагрева)

 Шевченко Владимир Григорьевич
+7-982-632-50-20, e-mail: Shevchenko@ihim.uran.ru



Старший научный сотрудник лаборатории «Физико-химия дисперсных систем», кандидат химических наук, специальность - 02.00.04: Физическая химия (окисление, горение, реакционная активность металлических порошков)

 Еселевич Данил Александрович
+7-912-201-46-15, e-mail: diablohulk@gmail.com

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Юридический адрес: 620990, Екатеринбург, ул.Первомайская, 91, Телефон: +7 (343) 374-5219, Факс: +7 (343) 374-4495, Электронная почта: server@ihim.uran.ru

Согласен на обработку персональных данных

 Владимир Григорьевич Шевченко
 Данил Александрович Еселевич

Подписи В.Г. Шевченко и Д.А. Еселевича заверяю:

Ученый секретарь ИХТТ Уральского
к.х.н.



 Екатерина Анатольевна Богданова