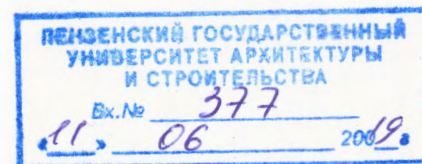


Казанский государственный архитектурно-строительный университет
Заведующий кафедрой технологии строительных материалов,
изделий и конструкций
Заслуженный деятель науки Российской Федерации и Республики Татарстан
Доктор технических наук, профессор
ХОЗИН ВАДИМ ГРИГОРЬЕВИЧ

420043, г.Казань, ул.Зеленая, д.1

т./ф.(843) 238-39-13
Khozin.Vadim@yandex.ru



ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Гаврилова Михаила Александровича
«Технология получения и химико-биологическая стойкость
эпоксидных композитов на основе отходов производства»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Для отзыва представлены диссертация и её автореферат. Диссертационная работа изложена на 278 страницах текста, состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 227 наименований, трех приложений (на 18 страницах), содержит 53 рисунка, 29 таблиц.

Актуальность темы определяется тремя понятиями: эпоксидные композиционные материалы, химико-биологическая стойкость и утилизация промышленных отходов.

Эпоксидные полимеры и композиты на их основе настолько популярны среди исследователей (особенно, соискателей ученых степеней), насколько разнообразно и эффективно их применение в различных отраслях техники (некоторые из которых обязаны им своим существованием). Кажется, можно остановиться, всё уже изучено и ничего нового в «эпоксидном мире» уже не открыть. Но, притягательность этих полимеров густосетчатой молекулярно-топологической структуры, получаемых в результате реакций полиприсоединения ди- и (реже) три- и тетра- функциональных эпоксидных олигомеров (смола) с десятками видов также полифункциональных

органических соединений (отвердителей) не ослабевает, т.к. новые качества и новые возможности этих материалов кажутся неиссякаемыми.

Строительство – отрасль крупнотоннажная, но даже эпоксидные материалы при небольшом суммарном объеме потребления, нашли и находят здесь те ниши применения, где их уже невозможно заменить столь же эффективно какими-либо другими, в т.ч. полимерными.

При этом непосредственно на строительных объектах применяются эпоксиды «холодного» отверждения, и как правило диановые смолы типа ЭД-20 (ныне это китайского производства), отверждаемые жидкими аминами (ПЭПА, ДЭТА, Агидол и им подобные), для производства полимербетонов и наливных полов, защитных покрытий и ремонтных составов (в т.ч. на водных дисперсиях эпоксидных смол), систем внешнего армирования (СВА), клеевых композиций, анкерующих компаундов. Готовые изделия конструкционного назначения (полимеркомпозитная арматура, профильный погонаж, трубы, емкости и др.) изготавливаются на основе тех же смол, но с использованием отвердителей «горячего» типа – ангидридов, ароматических аминов.

Замечательным свойством эпоксидных полимеров, как на технологической стадии изготовления вязко-текучей композиции, так и в отвержденном состоянии, является термодинамическая и эксплуатационная совместимость с различными видами жидких органических продуктов полярного типа молекул и твердыми дискретными материалами-наполнителями (зернистого и волокнистого типов). Эта способность к совмещению позволяет в широких пределах разбавлять эпоксидные смолы дешевыми промышленными органическими смолообразными продуктами и наполнять их минеральными порошками, песками и короткими волокнами. Это в значительной степени снижает стоимость получаемого эпоксидного материала, улучшает его технологические и эксплуатационно-технические свойства и помогает отыскивать новые варианты технического применения. Этому актуальному научно-прикладному направлению модификации эпоксидных полимеров промышленными отходами и исследованию долговечности получаемых

композиционных материалов строительного назначения и посвящена диссертация Михаила Гаврилова.

Автор поставил перед собой шесть задач, которые в целом можно сформулировать как исследование эффективности модификации эпоксидных связующих кремнийорганическим лаком и молотыми отходами асбестоцемента, точнее (учитывая гонения западных псевдоэкологов на асбест вообще), хризотиласбеста в виде молотого «шифера», и далее сделать всё, что указано в шестой задаче – определить необходимые технологические и эксплуатационно-технические свойства, в особенности химическую и биологическую стойкость.

Оценивая литературный обзор, отражающий эрудицию и аналитический опыт соискателя, с одной стороны, и обоснование цели и задач предстоящего исследования, с другой, должен отметить следующее:

1) Он (обзор) весьма обширен и разнопланов, отражая стремление автора «объять необъятное», о чем говорит его название – «Структурообразование, составы, свойства, технология и применение полимерных композиционных материалов на эпоксидных и других связующих» (правда «других» в собственных экспериментах не оказалось) (объем велик – 56 стр.).

2) Несмотря на то, что обзор весь «пронизан» эпоксидным «духом», общеизвестными достоинствами и применением этих полимеров в качестве наиболее прочного, технологичного и химически стойкого материала, однако автор не объяснил как он собирается его модифицировать, дабы повысить и без того высокую химическую и биологическую стойкость.

3) В заключении обзора отмечается необходимость исследовать химическую и биологическую стойкость эпоксидных композитов на основе природных и техногенных асбестосодержащих природных и техногенных наполнителей, почему-то ультрадисперсных, т.е. «нано». На мой взгляд формулировка «на основе наполнителей» некорректна, т.к. основой любого композита, тем более матричного типа является полимер, в данном случае,

эпоксидный, а не его наполнитель, который может изменять и дополнять, но не определять комплекс технических свойств композита.

4) Применение кремнийорганического лака КО-922 в качестве модифицирующей добавки в эпоксидное связующее в диссертации не обосновано, а назначено, без указания мотивов.

Пространный обзор автор завершает формулировкой четырех направлений – этапов своей последующей работы. Такой порядок – план исследований (я цитирую: «обеспечивает научный подход и надежные гарантии... эксплуатации разработанных материалов...»). Что же, есть некая новизна, хоть и не научная, но в построении изложения работы.

Цель и задачи исследования Михаил Александрович Гаврилов помещает в начале гл.2, перед описанием материалов и методов. Должен напомнить, модифицирующие компоненты эпоксидного связующего (ЭД-20 плюс ПЭПА = 100 : 10) - молотый кварцевый песок ($S_{уд} = 2000 \text{ см}^2/\text{г}$), волокнистые тонкодисперсные отходы не указанной в работе отрасли химической промышленности (ВОХП) с уд. поверхностью $S_{уд} = 4000 \text{ см}^2/\text{г}$ и молотый тривиальный шифер – асбестоцемент (90% ПЦ и 10% молотый асбест с $S_{уд} = 5100 \text{ см}^2/\text{г}$). Но это не заявленная ранее ультрадисперсность, хотя элементарные волокна асбеста, как известно, наноразмерные в поперечнике полые трубки. В качестве разбавителя-пластификатора ЭД-20 был взят кремнийорганический лак КО-922 в неизвестном ароматическом растворителе, кислото-щелочестойкий.

А теперь перейду к основным разделам моего отзыва, как того требует ВАК и постараюсь быть кратким.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

В целом, основные положения диссертации, выдвинутые на защиту, обоснованы подробным теоретическим анализом литературных данных и достоверными результатами собственных экспериментальных исследований.

В частности,

а) установлена особенность влияния малых добавок (2-2,5%) кремнийорганического лака КО-922 на ароматическом растворителе, заключающаяся в повышении модуля упругости и механической прочности отвержденного эпоксидного связующего на основе диановой смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамин, что свойственно эффектам антипластификации этих полимеров;

б) выявлены закономерности изменения комплекса физико-механических, физико-химических свойств эпоксидных композитов, наполненных асбестоцементными порошками из молотых промышленных отходов, от их объемной концентрации и силовых условий формования от свободно-литьевого до гиперпрессования изделий. При этом установлено и количественно определено ингибирующее влияние этих наполнителей на отверждение эпоксидного связующего (матрицы композита), возрастающее с увеличением доли хризотиласбеста в молотом наполнителе. Сделано обоснованное методом ИК-спектроскопии предположение о химической модификации наполнителя эпоксидным связующим;

в) на основе длительных испытаний (12 месячных) установлены закономерности изменения коэффициента химической стойкости эпоксидных композитов с асбестоцементным наполнителем двух видов, описываемые кривыми второго порядка. При этом по коэффициенту химической стойкости композиты с молотым шифером (ТДОСП) превосходят таковые с асбестосодержащим отходом химических производств (ВОХП) (0,85 против 0,7) и оба – химстойкость связующего ($K_{х.с.} = 0,53$).

Выявлено положительное влияние силового формования композита (вибро- и гиперпрессования) на химическую стойкость композита с молотым шифером, обусловленное возрастанием его плотности и, соответственно, всех физико-механических свойств и сопротивления диффузии агрессивных сред.

Г) на основе результатов длительных исследований сопротивления разработанных составов и их матрицы действию биологически активных сред

установлены количественные зависимости изменения физико-механических свойств, их фунгицидности и грибостойкости.

Методами математического планирования эксперимента определены зависимости грибостойкости эпоксидных композиций от содержания асбестосодержащих наполнителей. Установлены конкретные виды микроорганизмов, заселяющих поверхность образцов эпоксидных композитов, выдержанных в разных условиях их экспозиции у морского берега и в морской воде.

д) практически важным итогом диссертационного исследования является разработка составов и технологии получения эпоксидных композитов, наполненных молотыми асбестоцементными порошками с высокой степенью их объемного содержания: от 0,6 до 0,9 и, соответственно, с высокой плотностью (3900-4000 кг/³), а также химической и биологической стойкостью – 0,85-0,95.

Технико-экономическая эффективность применения этих композитов для защиты от химической и биологической коррозии строительных объектов экспериментально и расчетами подтверждена и не вызывает сомнений.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность результатов и основанных на их анализе выводов научных положений и практических рекомендаций обеспечена как правильной методической обоснованностью методов испытаний и исследований, средств измерений, использованием ИК-спектроскопии для оценки химических процессов, а также широкого применения математических методов планирования эксперимента и статистической обработки результатов.

Научную новизну диссертации можно сформулировать как установление закономерностей влияния асбестосодержащих высокодисперсных наполнителей эпоксидных композитов на выбор оптимальных условий их структурообразования и высокой степени наполнения, обеспечивающих высокие показатели физико-механических свойств и химико-биологической

стойкости для экономически эффективного применения в защитных покрытиях и облицовках строительных конструкций и сооружений.

Но столь большая по объему диссертационная работа не может не содержать различных недостатков и в связи с этим -

Замечания по диссертационной работе.

1. Ссылки на источники в литобзоре зачастую не соответствуют тексту, например, при описании каркасных композитов, Михаил Александрович указывает книгу Благоднаровой и Непомнящего «Лаковые эпоксидные смолы», Изд.Химия, 1970 и Кардашова «Полимерные клеи», 1983, которые не знали и не ведали об этих материалах, в отличие от Владимира Трофимовича, автора докторской диссертации «Каркасные строительные композиты» - 1993 г.

2. Ряд словосочетаний и предложений, которые я воспринимаю как грубые опечатки:

- молекулярная поверхность (может, подвижность, с.43);
- в эпоксидном кольце имеются изогнутые химические связи;
- с компонентами молотого шифера взаимодействует ароматическое кольцо отвердителя ПЭПА (но его в молекуле ПЭПА нет);
- максимальное усиление может быть достигнуто... когда размеры частиц наполнителя соизмеримы со средним расстоянием между концами полимерных цепей... при этом автор ссылается на мою книгу «Усиление эпоксидных полимеров» (2004 г.), в которой этой фразы конечно нет и быть не может. Михаил Гаврилов забыл, что молекулярные размеры оцениваются ангстремами (кроме молекул дендритовых полимеров – это нм), а размер частиц тонкодисперсных НП – микрометры, т.е. в 10^{+7} раз больше. О какой соизмеримости может идти речь?
- «образующиеся в процессах полимеризации композита продукты гидратации портландцемента». Кроме того, автор ассоциирует кремнийорганику с кварцсодержащим наполнителем (кремнезёмом).

3. В гл.2 не указан производитель эпоксидной смолы ЭД-20, с которой автор работал и фактические, а не стандартные её показатели (кстати неточно приведенные).

4. Давление прессования при изготовлении образцов композита автор указывает в пределах 140-700 МПа, что мне представляется слишком большим и маловероятным. Ведь предел текучести обычной стали, из которой изготовлена форма, равен 245 МПа.

5. ИК-спектры ЭД-20, хризотил-асбеста, молотого шифера отсутствуют, автор комментирует «заочно» лишь известные полосы поглощения известных групп атомов и валентных связей, взятых из литературы. При этом нет ИК-спектроскопической характеристики кремнийорганического лака КО-922, почти главного «фигуранта» в работе.

6. Называть полиэтиленполиамин – отвердитель эпоксидной смолы сшивающим агентом химически неграмотно, поскольку речь идет не о вулканизационной сшивке длинных макромолекул эластомеров при их превращении в резину или в пределе – в эбонит, а о реакции полиприсоединения к эпоксидному олигомеру (почти мономеру) ЭД-20 низкомолекулярного ПЭПА с образованием трехфункциональных узлов с вершиной – атомом азота.

Кстати, взятое автором для эксперимента соотношение смолы ЭД-20 и ПЭПА как 100 : 10, ошибочно принятое полимербетонщиками, в частности В.В.Патуровым и др. лет 50 назад, не позволяет всем эпоксидным группам прореагировать с аминными и достичь максимального отверждения с лучшими показателями полимера.

7. Цель работы начинается со слов «разработка материалов...», однако конкретные составы композитов указаны впервые лишь на стр.168 в табл. 5.2, а до этого Михаил Александрович «обходился» указанием объемной доли наполнителей, перейти от которой, не зная их истинной плотности, к массовому соотношению компонентов практически невозможно.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Несмотря на отмеченные недостатки и замечания, диссертации Гаврилова Михаила Александровича «Технология получения и химико-биологическая стойкость эпоксидных композитов на основе отходов производства», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия, соответствует квалификационным требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены обоснованные научные положения о закономерностях модификации эпоксидных связующих кремнийорганическим соединением в сочетании с тонкодисперсными асбестоцементными наполнителями – промышленными отходами и решается задача получения и применения высокопрочных композитов с высокой прочностью и химико-биологической стойкостью, что имеет существенное значение для развития строительного материаловедения и промышленности строительных материалов России.

На основании изложенного считаю, что Гаврилов Михаил Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия (отрасль науки – технические).

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой «Технология строительных материалов, изделий и конструкций», доктор технических наук по научной специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия, профессор

Хозин

Вадим Григорьевич

Оботметьте рукописную подпись

В.Г. Хозина

удостоверяю

Начальник Отдела кадров

И.И. Шматова Ш.И.
«10» 06 2019г.

10.06.19

*Сотзвон официальной
дислометта огномен.
13.06.2019г.*