

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

тел.(843) 238-39-13- факс
E-mail:khozin@ksaba.ru

Отзыв официального оппонента

о диссертации Киселева Д.Г. «Наномодифицированные серные вяжущие вещества для строительных материалов общестроительного и специального назначения», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Когда-то я был официальным оппонентом докторской диссертации Королева Евгения Валерьевича ныне доктора наук, профессора, научного руководителя Киселева Дениса и потому, помня то хорошее впечатление, с удовольствием согласился оппонировать и эту диссертацию. Однако..., перейду к изложению нынешнего отзыва, согласно предписанию ВАК.

Актуальность темы. Сера, хотя давно известное вяжущее в строительных материалах, пока не получила широкого применения, адекватного большим объемам ее производства при очистке сернистых нефтей и природного попутного газа, в частности, в Татарстане (сотни тысяч тонн в год), в Астраханской области и в Сибири (миллионы тонн). Главной технологической, точнее, санитарно-токсикологической и экологической причинами этого является образование сероводорода при контакте ее расплава с «органикой» и, вторая – выделение оксидов SO_2 и SO_3 при окислении расплава на воздухе, образующих при контакте с водяным паром (или водой) серный и сернистый ангидриды – высокоагрессивные к стали, бетону и др. строительным материалам. Однако, автор этой диссертации акцентирует внимание на высокой



химической активности серы по отношению к кремнеземистым наполнителям, следствием которой являются водорастворимые полисульфиды кремния.

Общеизвестно, что подавляющее большинство свойств всех композиций определяется взаимодействием компонентов по границе их раздела, начиная с первоначального технологического контакта (смачивания поверхности твердой фазы дисперсионной жидкой средой), затем в процессе формирования вязко-пластичной композиции в изделие и, далее, в течение всего срока эксплуатации этого изделия. Образующийся граничный слой может быть плотным и прочным в случае сильного адсорбционного взаимодействия, как например, в большинстве полимеров (ПВХ, эпоксидов), наполненных кремнеземами, карбонатами; каучуков – аэросилом (нанокремнеземом), техническим углеродом (сажей). Слабые граничные слои образуются, например, при наполнении фурановых полимеров, отверждаемых кислотами.

Тема диссертации Киселева Дениса является по сути продолжением диссертационного исследования Инны Евстифеевой (об этом автор сам указывает на первой странице текста своего автореферата), которая якобы обнаружила образование водорастворимых соединений при контакте расплава серы с кремнеземсодержащим наполнителем, что снизило долговечность серных композитов. Предложив для предотвращения этого негативного эффекта аппретирование поверхности SiO_2 раствором неполярного каучука в керосине, она обнаружила появление граничного слоя вулканизата толщиной 44...73 нм, который обеспечивает оптимальность структуры всего композита и его усиление, включая стойкость к агрессивным средам. Евстифеева Инна Юрьевна оставила нерешенными две задачи: оценить влияние химической природы наполнителя (носителя эластичной оболочки) и его влажности (Денис Киселев почему-то называет влажность геологическим термином «степенью обводнения»). Назвав раствор каучука прекурсором (а согласно БЭС прекурсор – это любой химический реагент в любой стадии производства вещества каким бы то ни было способом) автор диссертации сосредоточил все свои усилия на его «судьбе» и роли в серном композите, наполненном как

дорогим гидрофобным тальком (наполнителем резин), так и дешевыми продуктами: ферроборовым шлаком – отходом черной металлургии г.Липецка и монтмориллонитовой пензенской глиной. Название диссертации обязует автора экспериментально или расчетом показать наличие наноразмерности в исходном «прекурсоре», или в образующемся вулканизате граничного связующего слоя, или в продуктах обжига наполнителей.

Итак, сера, аппретирование, прекурсор, наномодификация композита – эти термины и понятия в работе, направленной на получение «строительных материалов общестроительного и специального назначения» обуславливают безусловную актуальность темы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Начну с цели, куцая формулировка которой не предполагает нацеленности на какой-либо практически значимый положительный результат. Но эту «куцость», наверно, можно объяснить, прочитав в автореферате раздел «личный вклад автора», в котором о роли научного руководителя – проф.Королева Евгения Валерьевича не упоминается вообще, а «глубокую благодарность» автор выражает на последней – 24-й стр. лишь доцентам Прошиной Н.А. и Альбакасову А.И. за научные консультации. Но..., это «личное дело» Дениса Киселева, который, однако, пять задач своего исследования сформулировал четко и содержательно, завершив намерением разработать наномодифицированные серные вяжущие с высокими показателями всех нужных свойств и сделать технико-экономическую оценку эффективности их практического применения.

Короткий литобзор, предназначенный обосновать цель и задачи диссертационного исследования, таковыми не завершается, а выводы в его конце содержат общеизвестные сведения о сере, серных наполненных композициях, нанотехнологиях. Однако, пятый вывод о стратегиях реализации нанотехнологий строительных материалов меня удивил своей безальтернативной обобщающей простотой (цитирую): «предпочтительной, позволяющей решить практически все технологические и экологические задачи нанотехноло-

гии, является стратегия использования реактивов (прекурсоров), которые полностью совмещаются с технологической жидкостью и способны в процессе изготовления материала претерпевать физические и химические преобразования и синтезировать наноразмерные объекты, участвующие в его структурообразовании».

В то же время в научной гипотезе диссертации, речь идет в основном о нивелировании химической активности наполнителей к сере и образования водорастворимых соединений путем физического (по сути - термохимического) и физико-химического (нанесение прекурсора) модифицирования.

К сожалению, в литобзоре я не нашел химической реакции кремнезема с серой, приводящей к образованию водорастворимого сульфида кремния и описания «наноструктурности» оболочки каучука (или вулканизата) на поверхности наполнителей. А ведь «наномодифицирование» является лейтмотивом диссертации Дениса Киселева.

Касаясь обоснования выбора наполнителей и их модификации, должен заметить, что высокотемпературная обработка талька, шлака и глины приводит не только к полной сушке, но и к удалению кристаллизационной воды, деструкции кристаллов, появлению новообразований. А нужно ли это, особенно, в отношении глины, ведь проще помолоть отходы керамического кирпича?

Керосин – трудноиспаряющийся растворитель (температура кипения – 200-300 °С, а вспышки всего 40 °С). Олигомерный каучук СКДН может образовывать в растворе наноразмерные ассоциаты, но это нужно показать. При совместном помолоте в шаровой мельнице жидкой клеевой массы раствора каучука с дисперсным наполнителем трудно избежать комкования и налипания клея на мелющие тела (шары). И, тем более, обеспечить сплошность и однородность пленки по толщине. В реакторе-плавителе при получении серного вяжущего существует реальная опасность вспышки испаряющегося керосина, образующего, как утверждает автор, газовую среду.

Обоснованность пунктов научной новизны.

П.1. «Разработан комплексный метод обработки алюмо- и магнийсиликатных наполнителей...» скорее относится к практической значимости, тем более, что наноразмерность толщины каучука на поверхности прекурсора 85-95 нм умозрительна и экспериментально не подтверждена. Тем не менее этот пункт в целом обоснован – комплексный метод физико-химического модифицирования наполнителей серного вяжущего создан и он эффективен в части повышения показателей эксплуатационных свойств материала.

П.2. «Установлен механизм структурообразования наномодифицированных серных вяжущих...» экспериментально и теоретически вывод обоснован, кроме прилагательного «наномодифицированных».

П.3. «Предложен параметр, являющийся количественной характеристикой степени дефектности структуры материала – медианное относительное механическое напряжение...» в целом может быть принят для оценки исследованных автором ССМ, но не более.

П.4. «Установлены зависимости влияния...» обоснован экспериментальными результатами.

Практическая значимость результатов весьма существенна; разработаны составы и технология изготовления серных вяжущих веществ на основе комплексного метода модифицирования поверхности наполнителей, приводящих к достижению высоких показателей эксплуатационно-технических свойств конечных материалов и изделий.

Что касается «алгоритма синтеза... модифицированных серных вяжущих, заключающегося в декомпозиции системы качества», то это лишь попытка формализовать давно применявшиеся подходы к разработке сложных материалов при многофакторных технологических условиях. Сама формулировка принципа «декомпозиции» («де» - латинская приставка означает отмену, снижение, отделение...) в изложении автора вызывает ощущение гипертрофированной усложненности терминов и понятий, скрывающей простые технические эффекты, свойства, действия... и ... отсутствие содержательного смысла.

Большое практическое значение имеют исследование главных эксплуатационно-технических свойств модифицированных серных вяжущих, их многокритериальная оптимизация и опытно-промышленная апробация технологии производства бетона на серных вяжущих.

В целом, все поставленные в работе задачи выполнены и цель достигнута, однако наноразмерность модифицированных серных композитов однозначно не доказана, хотя и подразумевается на основе ранее проведенных исследований И.Евстифеевой.

Достоверность экспериментальных результатов и основных выводов по ним не вызывают сомнений, так же как и практические рекомендации по разработке и применению модифицированных серных композитов.

Диссертация Дениса Киселева является завершенным научным исследованием, выполненным на актуальную тему с традиционной для специальности 05.23.05 структурой, логикой и последовательностью изложения от аналитического обзора до опытно-промышленного внедрения и технико-экономической оценки.

Диссертация написана грамотным русским языком, хорошо оформлена.

Автореферат по содержанию и выводам полностью отражает диссертацию, основные результаты которой опубликованы в 12 печатных работах, в том числе, в центральных рецензируемых изданиях – 5 статей. Новизна технических решений закреплена двумя патентами РФ на изобретения.

Замечания и недостатки отмечены мною по тексту отзыва и, в целом, не отвергают положительное мнение о диссертации и ее авторе.

Заканчивая отзыв о диссертации «Наномодифицированные серные вяжущие вещества для строительных материалов общестроительного и специального назначения» должен отметить, что она соответствует требованиям ВАК и является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержатся научно-обоснованные результаты и технологические решения по созданию новых модифицированных серных вяжущих, которые расширяют

область применения этих материалов и имеют существенное значение для экономики нашей страны.

Автор диссертации – Киселев Денис Георгиевич достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент



В.Хозин
04.12.2014г.

ОБЩЕОБЩЕПРАВНОЕ ПОДПИСАНИЕ
Хозин
Уполномоченный
Судебного делопроизводства
Архитектурно-строительного
университета



Ознакомлен 04.12.2014.

