

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Кочергиной Марии Петровны  
на тему «Структурообразование и свойства строительных композитов  
на основе силикатнатриевых связующих,  
модифицированных цинкосодержащими растворами»,  
представленную в диссертационный совет Д 212.184.01, созданный на базе  
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры  
и строительства», к публичной защите на соискание ученой степени  
кандидата технических наук по специальности  
05.23.05 – Строительные материалы и изделия

### Актуальность избранной темы

Вязущие вещества на основе водных растворов гидросиликатов натрия или калия (принятое название – жидкое стекло) нашли широкое применение в отдельных направлениях строительной индустрии, в частности: для изготовления теплоизоляционных материалов, клеев, строительных материалов специального назначения – кислотостойких, гидроизоляционных, радиационно-защитных бетонов – благодаря комплексу свойств, которые обеспечены силикатной матрицей, позволяющей проявлять жидким стеклам свойства как неорганических полимеров, так и истинных растворов в зависимости от концентрации. Вместе с тем, строительные материалы на основе жидкого стекла являются весьма сложными системами, которые способны проявлять различные свойства в зависимости от его концентрации, силикатного модуля, рН получаемых смесей, которые определяются видом и количеством отвердителей, характеристиками дисперсных фаз (особенно тонкоизмельченных) и другими факторами. Несмотря на достигнутый прогресс в сфере управления свойствами получаемых жидкостекольных композитов, существует ряд особенностей, ограничивающих их применение. Поэтому рассмотрение механизмов структурообразования композиций на основе жидких стекол в присутствии определенных отверждающих агентов и получение строительных композитов различного назначения на их основе является актуальной научной и практической задачами, а их решения имеют важную научную и практическую значимость.

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

Диссертационная работа Кочергиной М.П. состоит из введения, шести





глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложений. Диссертация содержит 213 страниц машинописного текста, 41 таблицу, 45 рисунков, список литературы, состоящий из 178 наименований, и приложения на 25 страницах.

Автором проведен анализ литературных источников, описывающих представления о жидком стекле и механизмах его отверждения. Представлен анализ влияния наполнителей на характеристики получаемых материалов, а также модификаторов жидкого стекла, которые одновременно являются его отвердителями. Сделаны выводы по возможностям управления структурообразованием жидких стекол, сформулированы цель и задачи исследования. В работе предполагается, что повышение водостойкости жидкостекольных строительных материалов возможно путем образования водонерастворимых продуктов, образующихся при взаимодействии жидкого стекла с отвердителем при низких и высоких температурах.

Согласно цели диссертационной работы Кочергиной М.П. проведен выбор цинкосодержащего химически активного модификатора, исследовано влияние выбранного модификатора на характеристики получаемого композита при различных технологиях введения, в результате чего показано, что для изготовления жидкостекольных композитов, обладающих повышенными водостойкостью и прочностью при сжатии, целесообразно использовать водный раствор ацетата цинка (отвердитель). Далее исследовались особенности начального структурообразования в системе "жидкое стекло – водный раствор ацетата цинка". Показано, что при нагревании продуктов отверждения жидкого стекла раствором ацетата цинка до 110...180 °С наблюдается частичная кристаллизация продуктов реакции, что установлено РФА, при этом их химический состав определяется количеством отвердителя. Исследовано влияние скорости и продолжительности перемешивания компонентов на водостойкость получаемого композита, показано, что наибольшая водостойкость материала наблюдается при перемешивании компонентов со скоростью 600 об./мин. в течение 1,5...2,0 мин.

Химический состав продуктов отверждения исследован также методом ИК-спектроскопии, показано, что при увеличении концентрации цинка до  $\omega(\text{Zn}) = 4,5\%$  возможно замещение атомов кремния в кремнекислородных тетраэдрах на атомы цинка. Рассмотрена кинетика отверждения жидкостекольных композиций, показано, что использование раствора ацетата цинка позволяет существенно ускорить отверждение. Автором показано, что использование ацетата цинка позволяет увеличить количество



выделяющейся кремниевой кислоты, что увеличивает эластичность получаемого теста и позволяет изготавливать более мелкие гранулы сырца.

В работе предложено использование метода диэлектрической проницаемости для установления количества необходимого раствора ацетата цинка, обеспечивающего при взаимодействии с жидким стеклом получение композита, обладающего повышенными прочными характеристиками и водостойкостью. Показано, что при оптимальном содержании отвердителя по указанным выше критериям наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости более, чем на порядок. Так же установлены качественные изменения состава продуктов отверждения жидкого стекла раствором ацетата цинка при нагревании до 450 °С.

Полученные научные результаты исследований были использованы для практических целей. Раствор ацетата цинка был применен для отверждения жидких стекол, производимых из опоки по технологии, разработанной на кафедре "Строительные материалы и технологии" СГТУ им. Гагарина Ю.А. Продемонстрирована эффективность введения модификатора, которая заключалась в получении гранулированных теплоизоляционных материалов (ТИМ), отличающихся высокой водостойкостью и прочностью гранул. Показано, что для снижения насыпной плотности гранул ТИМ и, соответственно, снижения теплопроводности материала возможно использование в качестве растворителя для ацетата цинка водно-спиртового раствора. Произведены исследования влияния содержания модифицирующего раствора и наполнителя на основные свойства полученных смесей и ТИМ.

Также раствор ацетата цинка был использован для отверждения жидкого стекла в полимерсиликатных композитах. Подобран рациональный состав полимерсиликатного композита, по заданным показателям свойств, в том числе химической и водостойкости. Установлено, что использование отвердителя ацетата цинка позволяет получать полимерсиликатные композиты с повышенной водостойкостью при сохранении кислотостойкости. Кроме того, разработанные композиты являются фунгицидными согласно испытаниям, регламентированным в ГОСТ 9049-91.

В завершении работы Кочергиной М.П. представлены рациональные технологические режимы получения гранулированного ТИМ, рекомендации по изготовлению стеновых блоков с использованием разработанного ТИМ, представлены расчеты технико-экономической эффективности изготовления ТИМ, представлены результаты апробации технологии ТИМ и рекомендации



по изготовлению штучных химически стойких полимерсиликатных композитов.

Таким образом, соискателю удалось научно обосновать новое технологическое решение, заключающееся в использовании для отверждения водного раствора гидросиликатов натрия (жидкого стекла) водного раствора ацетата цинка, обеспечивающего управление химическим составом продуктов отверждения и структурообразованием получаемого жидкостекольного композита, обладающего повышенными показателями качества. Эффективность предложенного технологического решения продемонстрирована на гранулах ТИМ и полимерсиликатной химически стойкой плитке.

### **Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Наиболее существенные научные результаты, полученные автором:

1) Установлены особенности изменения химического состава продуктов взаимодействия жидкого стекла с раствором ацетата цинка в зависимости от количества используемого раствора и температуры его термической обработки методами РФА и ИК-спектроскопии.

2) Разработана методика определения оптимального количества отвердителя (в виде раствора ацетата цинка) для жидкого стекла, заключающаяся в определении величины диэлектрической проницаемости раствора.

3) Установлены зависимости влияния основных рецептурных и технологических факторов на эксплуатационные свойства жидкостекольных композитов, согласующиеся и дополняющие основные теории строительного материаловедения (полиструктурную теорию и теорию искусственных строительных конгломератов).

Достоверность сформулированных в диссертации научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена результатами экспериментальных исследований, полученных с использованием современных методов и оборудования, применением статистических методов, корреляционного и регрессионного анализов, а также в согласованности полученных соискателем экспериментальных данных с известными результатами других авторов.



## Замечания по работе

1. На стр. 54 и 78 автором указывается, что величина рН растворов, содержащих цинковые соли, определяет поведение цинка в системе, то есть, в том числе его переход из катионной формы в образующихся продуктах осаждения в анионную. Так, в щелочной среде возможно образование цинкатов, что указывается на стр. 74 (замещение атомов кремния атомам цинка), а в кислой среде цинк присутствует в качестве катиона – образование таких кристаллических смешанных солей показано на стр. 90. Кроме того, рН определяет скорость полимеризации кремниевой кислоты и, соответственно, жизнеспособность смесей. Изменение рН среды при синтезе определяется количеством вводимого раствора, который, кроме того, варьируется по концентрации от 20 до 28 % (стр. 62). Однако автором рН среды получаемых растворов с различным содержанием отвердителя не измерялся, что существенно затрудняет оценку доминирующего механизма твердения (в общепринятом понимании этого термина), а соответственно, дальнейший структурный анализ результатов, представленных в главах 4 и 5.

2. Данные таблицы 3.12 и рисунка 3.5, б не согласуются между собой, хотя содержат анализ продуктов взаимодействия жидкого стекла с 24 % раствором ацетата цинка в количестве 15 %, отвержденных при температуре 180 °С, а именно, непонятно образование ZnO (указано в таблице 3.12), так как температура очевидно недостаточная для термолиза.

3. На стр. 101 автором указывается на необходимость снижения стоимости ТИМ, при этом предлагается использование в составе комплексного модификатора этилового спирта, который является дорогостоящим, а кроме того, еще горючим и легколетучим компонентом.

4. Предположение о формировании эфира при взаимодействии уксусной кислоты и этилового спирта (стр. 119) является не верным, так как реакция этерификации протекает в присутствии сильных неорганических кислот.

5. Автором не предложено обоснования оптимального режима перемешивания, в части предоставления сведений об однородности распределения ключевого элемента – соединения цинка – расчеты числа Рейнольдса, коэффициента мощности и др., которые позволили произвести технический перенос установленного оптимального режима на другие аппараты для перемешивания компонентов.

6. Целесообразно описание методик проведения исследований представлять только в главе 2 «Характеристика основных материалов и



методы исследования». Кроме того, в диссертации большое количество опечаток в формулах химических веществ.

### **Заключение о соответствии диссертации критериям Положения о присуждении ученых степеней**

Диссертация Кочергиной Марии Петровны является законченной научно-квалификационной работой, соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), в диссертации на основании выполненных автором исследований предложено научно обоснованное технологическое решение, обладающее научной новизной, практической значимостью и имеющее существенное значение для строительной науки и промышленности строительных материалов, заключающееся в использовании для отверждения водного раствора гидросиликатов натрия (жидкого стекла) водного раствора ацетата цинка, обеспечивающего управление химическим составом продуктов отверждения и структурообразованием получаемого жидкостекольного композита (теплоизоляционного и химически стойкого), обладающего повышенными показателями качества.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ВАК РФ. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа Кочергиной Марии Петровны отвечает требованиям ВАК РФ к кандидатским диссертациям, сделанные замечания не оказывают существенного влияния на положительную оценку работы.

Считаю, что Кочергина Мария Петровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия.

**Официальный оппонент:**  
кандидат технических наук (05.23.05 –  
Строительные материалы и изделия)

Гришина Анна Николаевна

25.12.2017 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии»

129337 г. Москва, Ярославское шоссе, 26

Тел. 8(499) 188-04-00.

E-mail: GrishinaAN@mgsu.ru

*С отзовом  
отделом  
14.12.2017 г.*



*Гришина А.Н.*

Заместитель начальника  
Управления по работе  
с персоналом  
М.А. КОВАЛЬ