

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

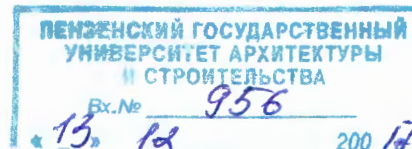
т./ф.(843) 238-39-13
Khozin.Vadim@yandex.ru

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Кочергиной Марии Петровны
«Структурообразование и свойства строительных композитов
на основе силикатнатриевых связующих, модифицированных
цинкосодержащими растворами», 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 213 страницах текста, состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 178 наименований, 10 приложений (изложены на 25 страницах), содержит 45 рисунков и 41 таблицу.

Актуальность темы определяется не только неутолимимым стремлением исследователей-технологов к совершенствованию существующих строительных материалов путем их модификации через понимание процессов структурообразования, но и в данном случае значительной степенью неизведанности структуры жидкого стекла, в нашем случае силикатнатриевого, почти сто лет известного связующего для кислотостойких и жароупорных материалов. И это, несмотря на первые физико-химические работы Harman R.W. ещё в 1925-28 гг. (я взял их из списка литературы диссертации Марии Кочергиной), на фундаментальную монографию Р.Айлера «Коллоидная химия кремнезема и силикатов» (Мир, 1982, 1172 с.), на давно применяемые в Советском Союзе химстойкие замазки и бетоны (в первых пятилетках



тридцатых годов 20 века), на множество исследований структуры жидкого стекла, гипотез коллоидного и полимерного (точнее, на мой взгляд, олигомерного строения) и, в последние годы - наступившей эпохи «нано», наноструктурный подход, который начинает доминировать. В Казани, например, фирма «Компас», выпускающая кремнезоли крупным тоннажом, в паспортах на продукцию указывает не только pH и концентрацию частиц SiO₂, но и их размерный интервал в нанометрах, например, 7-13 нм. Однако, эта продукция потребляется пока не в строительной отрасли, где требования к техническим и эксплуатационно-техническим свойствам зачастую сложнее.

Нельзя не согласиться с одним из выводов второй части литобзора о том, что «разделить понятие отверждение от модифицирования... затруднительно», ввиду сложности химических и коллоидно-химических процессов, приводящих к отверждению композиции и активному влиянию отвердителя на все свойства получаемого материала. Практическая целенаправленность диссертации Марии Петровны – повышение водостойкости СНК, низкое значение которой является (я цитирую автора) «сдерживающим фактором их масштабного применения в строительстве». Путь – модифицирование введением добавок, препятствующих гидролитическому расщеплению щелочных силикатов, в первую очередь, веществами, содержащими ионы поливалентных металлов: оксиды и гидроксиды Zn, Ca, Mg, Al, поскольку их взаимодействие с водными растворами силиката натрия приводит к образованию труднорастворимых силикатов и гидросиликатов этих металлов.

Тема диссертации безусловно актуальна, т.к. само название «Структурообразование и свойства ...» обязывает исследовать сложные химические и физико-химические процессы, приводящие к получению водостойких материалов на основе силикатнатриевых связующих. Сформулированная цель несколько уже (не буду её повторять), но задачи расширяют её – решение первых трех предполагает внести серьезный научный вклад в неясные до сих пор вопросы структурообразования этих сложных систем при нормальных и повышенных (200-450⁰С) температурах, а следующие

четыре задачи посвящены технологии теплоизоляционных и кислотостойких изделий и их практической апробации.

У меня возник вопрос о разнице в температурных диапазонах получения водостойких материалов, в рабочей гипотезе - 400-900⁰С и в задачах - 200-450⁰С. Второе, как вопрос-замечание: какой смысл вкладывает Мария Петровна в словосочетание «строительно-эксплуатационные свойства»? Хотелось бы услышать разъяснение при защите диссертации.

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

Третья глава «Структурообразование силикатнатриевых композиций, модифицированных цинковой солью уксусной кислоты» посвящена решению трех научно значимых задач и содержит наиболее интересные результаты и выводы, касающиеся химических реакций и вызванных ими физико-химических процессов образования сложной многоуровневой по масштабу дисперсной структуры твердых продуктов, составляющих монолитный прочный и водостойкий материал. *Во-первых*, путем сравнительного анализа физико-химических свойств солей Zn, Al, Ca, Mg обоснована потенциально наибольшая эффективность ацетата цинка, как модификатора и отвердителя силикатнатриевой водной системы, с получением водостойкого продукта. Во-вторых, экспериментально подтверждено повышение эффективности модификации СНС водным раствором ацетата Zn, приводящей к увеличению прочности и водостойкости при отверждении кремнефтористым натрием при нормальной и повышенной (110⁰С) температурах. Установлено, что причиной повышения водостойкости является химическое взаимодействие СНС с водным раствором ацетата Zn с образованием трудно- и малорастворимых цинкосодержащих соединений, идентифицированных методами РФА и ИКС. В-третьих, определены главные структурообразующие факторы: соотношение компонентов, время и скорость перемешивания и, конечно, температура. Выявлено, что термообработка модифицированной СНК при 440-450⁰С

приводит к более существенному увеличению водостойкости, чем «низкотемпературное» отверждение. В-четвертых, выявлена корреляция изменений диэлектрической проницаемости с прочностью и коэффициентом размягчения СНК при её отверждении и модификации, что позволяет рассматривать метод определения диэлектрической проницаемости как экспресс-метод прогнозирования этих основных эксплуатационно-технических свойств СНК.

С использованием полученных данных исследованы закономерности формирования структуры и свойств термовспученных пористых гранул на основе модифицированных СНС. Установлены закономерности влияния комплексной добавки с применением опоки на формирование пористой структуры гранул, их прочности и водостойкости. Оптимизированы параметры СВЧ-нагрева для получения пористых гранул с высокими показателями прочности, теплосопrotivления и водостойкости. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования водно-спиртового раствора ацетата цинка в качестве модифицирующего компонента как товарного жидкого натриевого стекла, так и низко модульного СНС, полученного из природного силицита (опоки) методом гидротермального синтеза. Полученный ТИМ обладает высокой водостойкостью и грибостойкостью.

В целом, научные положения, сформулированные в третьей и четвертой главах, вполне обоснованы теоретически и подтверждены достоверными экспериментальными результатами. Они представляют собой надежную научную базу для разработки составов и технологии целого ряда строительных материалов и изделий, соответствующих современным критериям наиболее доступных технологий и параметрам строительных материалов, включенных в каталог GREEN BOOK.

Результаты разработки и исследования составов полимерсиликатной композиции на основе силикатнатриевого жидкого стекла, отверждаемого кремнефтористым натрием с полимерной добавкой в виде 20-30% раствора

полистирола (летучие токсичные растворители) и эмульгатором ОП-7 не привнесли нового ни в модифицирующую эффективность ацетата цинка, ни в технологические и эксплуатационные свойства полученного материала: те же режимы твердения, та же водостойкость ($K = 0,87$) и грибостойкость. Эту 5-ую главу можно было бы не включать в диссертацию, т.к. последующая – 6-я глава, основанная на научно-обоснованных результатах модифицирования СНС растворами ацетата цинка и применения СВЧ-нагрева, посвящена разработке и апробации ресурсо- и энергосберегающей технологии производства теплоизоляционных стеновых материалов (блоков) и кислотоупорной плитки. В технологии присутствует одностадийный способ получения низко модульного СНС из местной опоки, и её же использование в качестве наполнителя композиции для гранул, вспучивание которых осуществляется в камере СВЧ по оптимальному режиму. В качестве вяжущего для получения ячеистого бетона для стеновых блоков с заполнителем из вспученных гранул СНК применено ГЦПВ. Примечательно, что в качестве необходимой для ГЦПВ активной минеральной добавки (АМД) использован опять-таки местный силицит – опока с содержанием $\text{SiO}_2 \geq 80\%$.

По основным физико-техническим и технико-экономическим параметрам разработанный Марией Кочергиной гранулированный ТИМ не уступает или превосходит другие грануляты, в т.ч. керамзитовый гравий и пеностекло, отличается от них меньшей энергоёмкостью и стоимостью. Это обеспечивает ему конкурентоспособность на рынке строительных материалов.

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

Научная новизна результатов диссертационного исследования заключается в следующем:

1. Теоретически обоснована и экспериментально установлена эффективность модифицирования силикатнатриевых связующих водным и водно-спиртовым растворами ацетата цинка и выявлены особенности

структурообразования, связанные с химическими реакциями формирования гидроксидов, силикатов и гидросиликатов цинка, способствующих повышению прочности и водостойкости твердых композитов.

2. Определены основные параметры управления процессами синтеза новообразований и свойствами получаемых продуктов, установлена корреляция изменения диэлектрической проницаемости композиций с изменением их прочности и водостойкости.

3. Установлено, что основные эффекты модификации СНК растворами ацетата цинка сохраняются и при получении пористых гранул с помощью СВЧ-нагрева.

Практическая значимость диссертации состоит:

- в разработке конкретных составов модифицированных СНК, отличающихся повышенной водостойкостью и прочностью;
- в обосновании режимов низко- и высокотемпературного отверждения СНК;
- в определении режимов СВЧ-прогрева при получении пористого гранулированного ТИМ;
- в разработке и опытно-промышленном испытании технологии производства гранулированного вспученного заполнителя с использованием местных опок и стеновых блоков с его применением на основе ГЦПВ;
- в технико-экономическом обосновании эффективности разработанных материалов и их конкурентоспособности по критериям ресурсо- и энергосбережения.

Достоверность экспериментальных результатов и основанных на них выводов обеспечена данными статистической обработки, методов математического планирования эксперимента, согласованностью структурных методов с эксплуатационно-техническими свойствами реализованной технологии теплоизоляционных материалов.

Замечания по диссертационной работе

Кроме отмеченных выше замечаний, в частности, касающихся целесообразности гл.5, а также отдельных грамматических погрешностей, следует отметить следующее:

- задачи вторую и третью можно было бы объединить в одну;

- в табл.1.5 п/п 1 на стр.37 показано неожиданное появление CaCO_3 , хотя в исходных компонентах он отсутствует; может это карбонизация атмосферным воздухом, но тогда не так скоро?

- на рис.3.17 стр.86 показаны экстремумы (максимумы) прочности, водостойкости и диэлектрической проницаемости при 12% раствора АЦ, но следующие точки с пониженными значениями при 15 масс. % АЦ, тогда как промежуточных (при 13 и 14%) нет, а они могли бы быть возможны выше значений при 12%.

В целом выполненные Марией Кочергиной исследования и их анализ, полученные результаты и практическая апробация характеризует её как высококвалифицированного научного работника с глубоким знанием и пониманием такой сложной системы как силикатнатриевое жидкое стекло. Хорошая подготовка автора, как химика и физико-химика ощущается в процессе ознакомления с диссертацией и безусловно свидетельствует о её научной значимости, вполне соответствующей высокому уровню выполненной кандидатской диссертации.

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

Диссертация Кочергиной Марии Петровны «Структурообразование и свойства строительных композитов на основе силикатнатриевых связующих, модифицированных цинкосодержащими растворами», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия, вполне соответствует квалификационным требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней» Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой изложены обоснованные научные положения о закономерностях модификации силикатнатриевых связующих цинкосодержащими растворами и содержится решение актуальной научно-технической задачи создания силикатнатриевых

материалов с заданными свойствами и технологии получения на их основе эффективных строительных изделий, что имеет существенное значение для развития строительного материаловедения и промышленности строительных материалов России.

На основании вышеизложенного считаю, что Кочергина Мария Петровна 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

8.12.2017

Хозин
Вадим Григорьевич



С отзывом ознакомлена 14.12.2017г. Гуж