

Голові спеціалізованої вченої ради Д 64.056.04
Харківського національного університету
будівництва та архітектури,
61002, м. Харків, вул. Сумська, 40.

ВІДГУК

офіційного опонента ШИНКЕВИЧ Олени Святославівни на дисертаційну роботу, представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби на тему: «ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЕПОКСИПОЛІМЕРНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ», яку виконала ДАНЧЕНКО Юлія Михайлівна.

1. Актуальність теми дисертаційного дослідження.

Сучасна будівельна галузь стрімко розвивається в області впровадження новітніх композиційних матеріалів на основі епоксидних полімерів. Забезпечення надійності та довговічності будівельних і архітектурних конструкцій і споруд у жорстких умовах експлуатації зумовлює використання епоксиполімерних матеріалів, які мають комплекс спеціальних властивостей та здатні виконувати декілька необхідних функцій – мастик, лакофарбових, захисних покриттів, ін'єкційних і просочувальних складів, оздоблювальних виробів та ін. Будівельні епоксидні матеріали забезпечують високі фізико-механічні властивості, адгезію, захист від агресивних середовищ, високих температур, вогню, вібрації, атмосферної дії та ін. Тому проблема створення нових ефективних, економічних та екологічно безпечних багатофункціональних епоксиполімерних будівельних матеріалів вітчизняного виробництва є актуальною і своєчасною.

2. Зв'язок роботи з науковими темами. В основу дисертації покладено результати, які досягнуті автором під час виконання 6 науково-дослідних держбюджетних робіт ХНУБА, в 2-х з яких Данченко Ю.М. виступала керівником і в 4-х – виконавцем.

3. Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота викладена на 394 сторінках, складається зі вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел із 395 найменувань і 9 додатків.

4. Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення фізико-хімічних основ створення багатофункціональних композиційних епоксиполімерних будівельних матеріалів шляхом прогнозування й регулювання кислотно-основних міжмолекулярних і міжфазних взаємодій між компонентами композицій.



Для досягнення мети роботи вирішувалися наступні задачі:

- 1) встановлення закономірностей формування структури, технологічних і експлуатаційних властивостей епоксидних полімерних будівельних матеріалів з розширеною функціональністю;
- 2) дослідження кислотно-основних властивостей гідроксильно-гідратного поверхневого шару дисперсних неорганічних наповнювачів;
- 2) удосконалення *pK*-метричного методу кількісної оцінки поверхневих активних центрів Бренстеда і Льюїса дисперсних наповнювачів;
- 3) розробка теоретично-експериментальної комплексної оцінки кислотно-основних властивостей поверхні та встановлення кореляційних зв'язків між хімічним, мінеральним складом і поверхневими кислотно-основними характеристиками дисперсних неорганічних наповнювачів;
- 4) встановлення закономірностей регулювання процесів твердіння, структури і властивостей композиційних матеріалів шляхом зміни кислотно-основних характеристик поверхневих активних центрів дисперсних наповнювачів;
- 5) розробка математичної моделі прогнозування вільної поверхневої енергії полімерних матеріалів шляхом регулювання кислотно-основних взаємодій на межі поділу фаз «полімер – наповнювач»;
- 6) дослідження компонентів вільної поверхневої енергії епоксидних матеріалів методом Ван Осса – Чодері – Гуда (ВОЧГ);
- 7) удосконалення методологічного та програмного інструментарію для вибору багатофункціональних епоксиолімерних будівельних матеріалів зі спеціальними властивостями;
- 8) розробка вогнезахисних систем на основі епоксиолімерних покриттів та облицювальних плит для забезпечення необхідного класу вогнестійкості двотаврових сталевих конструкцій.

5. Методи дослідження. У роботі використана комплексна методика, яка містить сучасні фізико-хімічні методи, методи математичного моделювання, стандартні методи та умовно поділені на три групи: методи дослідження дисперсних неорганічних наповнювачів; методи дослідження процесів структуроутворення та технологічних властивостей композицій; методи дослідження структури та експлуатаційних властивостей епоксиолімерних матеріалів.

6. Наукова новизна дисертаційної роботи.

У дисертаційній роботі вирішена важлива наукова проблема у сфері будівельного матеріалознавства – встановлені фізико-хімічні закономірності створення багатофункціональних композиційних епоксиолімерних будівельних матеріалів на основі прогнозування і регулювання кислотно-основних міжмолекулярних і міжфазних взаємодій між компонентами. Автором обґрунтовано застосування кислотно-основної теорії Бренстеда-Льюїса для інтерпретації фізико-хімічних процесів у епоксидних композиціях з дисперсними неорганічними наповнювачами. Продемонстрований комплексний підхід при оцінці впливу неорганічних наповнювачів на структуру та властивості епоксиолімерних матеріалів. Показана можливість прогнозування властивостей епоксиолімерних композиційних будівельних

матеріалів шляхом спрямованого регулювання фізико-хімічних взаємодій у композиціях під час усього технологічного процесу одержання.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

Уперше:

- 1) Встановлено, що визначальними факторами для кислотно-основних властивостей поверхневих активних центрів неорганічних оксидів є координаційне число та заряд центрального елемента. Встановлено, що кислотність центрів зростає при зменшенні координаційного числа і збільшенні заряду центрального елемента. Показано, що кислотність ізольованих і віцинальних центрів прямо пропорційно зростає при збільшенні кількості ОН-груп і адсорбованих молекул води;
- 2) встановлено, що наявність кислотно-основних центрів поверхневого шару дисперсних неорганічних наповнювачів зумовлює формування структури та властивостей на трьох етапах одержання наповнених епоксиполімерних композиційних будівельних матеріалів: на етапі структуроутворення епоксидної смоли у в'язкотекучому стані, на етапі хімічної реакції зшивки при переході до склоподібного стану та на етапі формування просторової орієнтації полімерної сітки в склоподібному стані;
- 3) показано, що регулювання і прогнозування фізико-хімічних взаємодій між компонентами епоксидних композицій з дисперсними кварцовими, глинистими й оксидними наповнювачами дозволяє створювати епоксиполімерні будівельні матеріали з розширеною функціональністю і спеціальними властивостями;
- 4) розроблена математична модель, яка дозволила встановити закономірності зміни компонентів вільної поверхневої енергії полімерних композиційних матеріалів при додаванні дисперсних неорганічних наповнювачів з різними кислотно-основними властивостями.

Отримало подальший розвиток:

- 5) уявлення про кислотно-основний механізм фізико-хімічних взаємодій у процесах структуроутворення та формування властивостей наповнених неорганічними наповнювачами епоксидних полімерних композиційних матеріалах;
- 6) уявлення про структуру гідроксильно-гідратного поверхневого шару неорганічних наповнювачів;
- 7) використання методів квантово-хімічного моделювання та новітніх комп'ютерних програм з метою розширення уявлень про фізико-хімічні взаємодії в епоксидних наповнених композиціях.

7. Практичне значення отриманих результатів.

Практичне значення отриманих результатів для будівельної галузі полягає в тому, що на основі проведених досліджень оптимізовані склади багатофункціональних епоксиполімерних будівельних матеріалів зі спеціальними властивостями. Розроблені будівельні матеріали з розширеною функціональністю: вогнезахисні, антикорозійні, декоративні, вібропоглинальні та ін. епоксиполімерні будівельні матеріали. Матеріали знайшли використання в практиці будівництва підприємств України. Удосконалено програмний

комплекс «Композит», який є банком даних та дозволяє обрати матеріал з необхідним комплексом властивостей для експлуатації в певних умовах. Розроблені рекомендації щодо проектування вогнезахисних систем на основі вогнезахисних покриттів та облицювальних плит з будівельного епоксидного матеріалу ANTIFIRE для забезпечення необхідного класу вогнестійкості елементів сталевих конструкцій; рекомендації впроваджені на підприємстві м. Харкова. Результати роботи впроваджені в практику навчального процесу кафедри загальної хімії ХНУБА при підготовці бакалаврів.

8. Повнота викладення наукових положень, висновків та рекомендацій в опублікованих працях.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 75 наукових друкованих праць, з яких 28 – у наукових фахових виданнях, 9 включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science, 29 – у збірниках матеріалів міжнародних і всеукраїнських науково-практичних конференцій і 10 – у зарубіжних та інших науково-технічних виданнях. Отримано 3 патенти України на винахід, 1 – на корисну модель і 2 авторських свідоцтв.

9. Аналіз змісту дисертації.

У вступі обґрунтована актуальність напрямку досліджень за обраною темою; зазначено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами; сформульована мета і завдання наукового дослідження; розкрита наукова новизна отриманих результатів і практична цінність роботи; наведені дані про особистий внесок здобувача і апробацію результатів дисертації.

У першому розділі проведено аналіз літературних та наукових джерел щодо проблеми розробки композиційних будівельних матеріалів на основі епоксидних полімерів, амінних твердників, низькомолекулярних модифікаторів та неорганічних наповнювачів. Показано, що при розробці нових матеріалів доцільним є використання наукового підходу, який заснований на наявності у композитах міжмолекулярних і міжфазних взаємодій кислотно-основного характеру. Також встановлено, що вказані взаємодії можуть відбуватись між поверхневими активними центрами Бренстеда і Льюїса наповнювачів і функціональними групами олігомерів, модифікаторів і твердників.

У другому розділі дана характеристика використаних матеріалів і методів досліджень. В якості матеріалів обрані полімерні композити на основі епоксидних олігомерів, дисперсних неорганічних наповнювачів (кварцових, глинистих і оксидних) і низькомолекулярних добавок (поверхнево-активних і кремнійорганічних речовин) різної хімічної природи. Для твердіння використовувались амінні твердники. У роботі використана комплексна методика, яка включає сучасні теоретичні та експериментальні фізико-хімічні методи дослідження. Характерною рисою роботи є активне використання сучасної комп'ютерної програми HyperChem, яка на основі квантово-хімічного моделювання молекулярних систем, дозволила отримати енергетичні і розмірні параметри фізико-хімічних взаємодій між компонентами та, завдяки цьому, підтвердити гіпотезу про кислотно-основний механізм цих взаємодій та спрогнозувати вплив хімічної природи компонентів на властивості епоксидних полімерних матеріалів.

У третьому розділі Здійснена експериментальна оцінка хімічного і мінерального складу, морфологічних, структурно-реологічних та фізико-хімічних властивостей дисперсних неорганічних наповнювачів. За результатами досліджень усі наповнювачі розділені на три групи: кварцові, глинисті, оксидні. Окреслені перспективи використання наповнювачів для епоксидних будівельних полімерних композиційних матеріалів. Запропоновані моделі безводних та гідратованих активних центрів Бренстеда на поверхні оксидів, які враховують хімічну природу та кристалічну будову повітряно-сухих оксидів, агрегатний стан і умови протікання поверхневих рівноважних процесів. Розраховані кислотно-основні (pK_a) та енергетичні (ΔG) рівноважні параметри в реакціях депротонування активних центрів Бренстеда. Встановлені закономірності зміни кислотно-основних та енергетичних параметрів модельних активних центрів в залежності від природи центрального елемента кристалічної решітки оксиду, кількості ОН-груп і числа гідратації (кількості адсорбованих молекул H_2O). Для експериментального визначення кислотності поверхневих центрів наповнювачів обрано методи рК-метрії і рН-метрії з використанням колориметричного і потенціометричного методів дослідження. Встановлений кореляційний зв'язок між хімічним, мінеральним складом і поверхневими кислотно-основними характеристиками та надано комплексну характеристику поверхневих кислотно-основних властивостей дисперсних неорганічних наповнювачів.

У четвертому розділі встановлені закономірності впливу кислотно-основних властивостей поверхні дисперсних неорганічних наповнювачів на всіх етапах формування наповнених епоксиамінних полімерних композиційних матеріалів: на етапі структурування епоксидної смоли у в'язкотекучому стані, на етапі протікання хімічної реакції зшивки при переході до склоподібного стану та на етапі формування просторової орієнтації полімерної сітки у склоподібному стані. Встановлено, що на всіх етапах поверхневі активні центри наповнювачів приймають активну участь у формуванні структури композиту з утворенням фізико-хімічних зв'язків за кислотно-основним механізмом. Встановлено, що використання дисперсних наповнювачів, які містять на поверхні гідроксильні групи (активні центри) з різною функцією кислотності, є перспективним напрямком при розробці нових «зелених» технологій одержання будівельних матеріалів на основі епоксиамінних композицій. Показано, що вплив оксидних наповнювачів на структуру і просторову конформацію епоксиамінної сітки залежить від поверхневих кислотно-основних властивостей і зростає зі збільшенням лужності оксидів. Встановлено, що термічна стабільність та поглинальна здатність наповнених композитів у воді та водних кислих і лужних середовищах у значній мірі залежать від хімічної і мінеральної природи та кислотно-основних властивостей поверхні наповнювачів. Виявлено, що для одержання епоксиполімерних композитів з покращеними захисними характеристиками доцільно використання оксидних або глинистих наповнювачів з слабколужною поверхнею. Виявлено, що для одержання композитів з покращеними експлуатаційними властивостями

доцільно використання наповнювачів зі слабкокислотою або слабколужною поверхнею та високою загальною концентрацією активних центрів.

У п'ятому розділі розглядається запропонована математична модель закономірності зміни складових вільної поверхневої енергії (ВПЕ) наповнених композитів в залежності від кислотно-основної природи поверхні наповнювачів та ступеня наповнення. Модель ґрунтується на уявленні, що в наповнених полімерних композитах величина ВПЕ частково визначається процесами на поверхні поділу фаз і її складові також є результатом міжмолекулярної адгезійної взаємодії між двома фазами – зв'язуючим та наповнювачем. Математичні залежності ґрунтуються на теоріях і рівняннях Фоукса, Ван Осса і Гуда, які відображають взаємозв'язки між поверхневою енергією та енергетичними характеристиками двох контактуючих фаз. До відомих рівнянь для розрахунку складових ВПЕ додано два параметри: об'ємний вміст і показник, що характеризує загальний кислотно-основний характер наповнювачів. За математичною моделлю розраховані складові ВПЕ епоксиполімерних композитів, наповнених оксидними, глинистими і кварцовими наповнювачами. Показано, що запропонована математична модель може використовуватись для прогнозування характеру зміни складових ВПЕ полімерних композитів під час наповнення мінеральними наповнювачами. Встановлений взаємозв'язок між поверхневими властивостями (складові ВПЕ), експлуатаційними характеристиками (стійкість до високих температур та хімічно агресивних середовищ) і структурою наповнених епоксиполімерних композитів та вмістом і кислотно-основними властивостями поверхні неорганічних наповнювачів.

У шостому розділі наведені склади та основні властивості створених багатофункціональних будівельних композиційних матеріалів (покриття, мастики, заливочні вироби) на основі епоксиполімерів зі спеціальними властивостями: вогнезахисні, антикорозійні, вібропоглинальні, бактерицидні, низькотемпературного твердіння, які можуть використовуватись для захисту, ремонту та відновлення бетонних, цегляних, металевих, дерев'яних будівельних конструкцій і елементів. Розроблені матеріали відрізняються покращеними технологічними і експлуатаційними властивостями з можливістю регулювання. Розроблена технічна та технологічна документація на приготування і використання будівельних матеріалів на підприємствах України. Розроблений удосконалений програмний комплекс «Композит», який є банком даних та дозволяє обрати матеріал з необхідним комплексом властивостей для експлуатації в певних умовах. Програма «Композит» дозволяє розрахувати технологічні (в'язкість, швидкість твердіння, життєздатність) і експлуатаційні (стійкість до агресивних середовищ та підвищених температур, адгезійна здатність, міцність, стиранийність та ін.) характеристики та отримувати графічні залежності зміни властивостей від якісного і кількісного складу композитів.

У сьомому розділі встановлені закономірності прогрівання перерізів двотаврових сталевих конструкцій із вогнезахисним епоксидним матеріалом «ANTIFIRE» і визначені проектні дані товщини для забезпечення необхідного класу вогнестійкості сталевих конструкцій. Розроблена методика розрахунку

середньої температури у перерізі елементу сталеві конструкції в умовах пожежі із стандартним температурним режимом з використанням математичної моделі на основі нестационарного рівняння теплопровідності та спрощеної математичної моделі згідно із стандартами чинними в Україні. Розроблені рекомендації щодо проектування вогнезахисних покриттів та облицювальних плит з «ANTIFIRE».

У висновках дисертаційної роботи показано, що в ході проведених наукових досліджень вирішена актуальна проблема створення нових ефективних епоксиполімерних матеріалів з розширеною функціональністю та покращеними технологічними і експлуатаційними властивостями. Сформульовані найбільш вагомі наукові і практичні результати, які отримані в результаті дисертаційних досліджень.

У додатках наведені копії актів впровадження результатів роботи у практику будівництва підприємств України та у навчальний процес ХНУБА, алгоритми використаних комп'ютерних програм і таблиці з даними для практичного застосування.

За результатами оцінки тексту дисертаційної роботи можна зробити висновок, що твердження та результати, основні висновки, що подані в дисертаційній роботі, сумнівів не викликають.

Здобувач у процесі наукової роботи над дисертацією отримав ряд нових будівельних матеріалів зі спеціальними властивостями, технічних та теоретичних рішень, які можуть бути використані в науково-дослідних структурах, будівельних організаціях і підприємствах як для модернізації існуючих, так і для розробки та проектування нових об'єктів будівництва.

Теоретичні висновки не суперечать сучасним уявленням про досліджувані матеріали і технології, які отримані з використанням методів математичного моделювання, теорії планування наукового експерименту і обробки отриманих результатів, що дозволяє довести достовірність їх проведення.

Все це дозволяє стверджувати, що наукові положення дисертації в достатній мірі обґрунтовані та правильні.

Зміст автореферату відображає основні положення дисертаційної роботи та її структуру.

Поряд із загальним позитивним враженням від дисертаційної роботи слід відмітити ряд зауважень.

1. У дисертаційній роботі представлені досить значущі для будівельного матеріалознавства дослідження. Однак, слід відзначити не завжди обґрунтовану заглибленість автора в опис хімічних і фізико-хімічних процесів і явищ, зокрема:

- значний обсяг (розд. 3 і 4) і дуже докладний опис займають методи і методики хімічних і фізико-хімічних досліджень властивостей і явищ на поверхні наповнювачів. Досить було б посилань на розділ 2, де представлені всі методики або, в разі застосування стандартних методик, посилань на відповідну науково-технічну літературу;

- в експериментах автор використовує аморфні і кристалічні наповнювачі (табл. 2.1. в розділі 2), однак відсутні висновки про особливості впливу різних

модифікацій на поверхневі властивості наповнювачів і, відповідно, на властивості епоксидополімерних матеріалів;

- в розділі 3 (табл. 3.14.) на 4 сторінках представлені назви, хімічні формули і основні характеристики кольорових індикаторів Гамета та їх хімічні формули. Однак, ця інформація важлива для хіміків. З точки зору вкладу в будівельне матеріалознавство актуально було запропонувати експрес-метод визначення концентрації активних центрів.

2. В роботі зроблено акцент на дослідження наповнювачів і їх впливу на властивості полімерних будівельних матеріалів. Раціонально було приділити більше уваги будівельно-технологічним аспектам застосування отриманих результатів на практиці, зокрема:

- запропонована і обґрунтована автором класифікація включає три групи наповнювачів – кремнеземисті, глинисті і кальцієві. Для будівельних композитів раціонально було провести аналіз не тільки щільних, але й пористих наповнювачів, включаючи високоактивний метокаолін, активований трепел та інші, з огляду на їх наявність, доступність і попит на ринку України;

- назви розділів 3 та 4 припускають наявність висновків про застосування результатів хімічних і фізико-хімічних досліджень в будівельному матеріалознавстві, однак висновки такого характеру відсутні;

- в роботі (розділ 3) дано докладний опис центрів Бренстеда і в меншому обсягу огляд центрів Льюїса. Раціонально було відомі відомості винести в літературний огляд (розділ 1), а в тексті даного параграфу дати коротке порівняння їх впливів на властивості наповнювачів і епоксидовмістких композитів;

- раціонально було привести в роботі наглядне узагальнення результатів хімічних і фізико-хімічних досліджень у вигляді таблиць і залежностей з відповідними рекомендаціями щодо застосування для передбачуваного автором широкого спектра поліфункціональних композитів і виробів на їх основі.

3. Представляє інтерес інформаційна база у вигляді рівнянь регресії, що дозволяє враховувати проаналізовані автором комплекс властивостей і особливості наповнювачів при виборі композитів необхідного функціонального призначення. Однак цей аспект знайшов тільки незначне відображення в роботі.

Загалом вказані недоліки дисертаційної роботи не зменшують цінності та вірогідності отриманих положень, висновків та рекомендацій.

Висновки. Дисертація Данченко Юлії Михайлівни є структурованою, цілісною, завершеною науково-дослідною роботою, а отримані в ній результати здатні значно підвищити ефективність використання епоксидних полімерних композиційних матеріалів у будівельній галузі.

Дисертаційна робота виконана і оформлена відповідно до вимог, затверджених ВАК України, написана українською мовою зрозуміло і грамотно, науково-технічна термінологія використовується коректно, структура роботи логічна.

Зміст дисертації відповідає паспорту спеціальності 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби.

За науковим рівнем, практичною цінністю, апробацією та публікаціями дисертаційна робота відповідає вимогам пп. 9,10,12,13 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою КМУ №567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Данченко Юлія Михайлівна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби.

Офіційний опонент:

Професор кафедри процесів та апаратів
у технології будівельних матеріалів
Одеської державної академії будівництва та архітектури
Міністерства освіти і науки України
доктор технічних наук зі спеціальності
05.23.05 – будівельні матеріали та вироби, професор

О.С. Шинкевич

Підпис д.т.н., професора кафедри ПАТБМ ОДАБА Шинкевич О.С. "засвідчую"

Начальник відділу кадрів ОДАБА
15.05.2019 року



Л.П. Боровіна