

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, профессора

Матвеевой Ларисы Юрьевны

на диссертационную работу Пчельникова Александра Владимировича
на тему: **«Наномодифицированные лакокрасочные материалы для
защиты строительных металлических конструкций»**, представленную
на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия

Для отзыва предоставлены: диссертация, изложенная на 397 страницах машинописного текста, включающая 55 таблиц, 86 рисунков, список литературы из 423 источников, 8 приложений и автореферат диссертации объемом 40 страниц.

Актуальность темы диссертационного исследования

В настоящее время в строительстве наблюдается тенденция увеличения использования металлических конструкций при строительстве зданий и сооружений. Это обусловлено значительным ростом строительства в РФ объектов промышленности, агропромышленных комплексов, объектов транспортной сферы, торговых центров, портов и др. Только за последние 5 лет производство строительных металлоконструкций в России выросло на 12,7%, а к 2025 году по прогнозам их производство увеличится еще на 12,5 % и достигнет 6,2–6,5 млн. тонн.

Интенсивный рост производства и широкое применение строительных металлоконструкций потребовали, соответственно, повышенного внимания к их защите. Обследование ряда зданий промышленных предприятий и выявленное при этом состояние элементов металлических конструкций показало, что во многих случаях при строительстве не учтены эксплуатационные факторы, воздействующие на поверхность стальных конструкций и защитных лакокрасочных покрытий, что значительно сокращает сроки службы металлоконструкций. Поэтому мероприятия, направленные на повышение эффективности защитных свойств лакокрасочных покрытий – актуальны и, несомненно, будут востребованы в дальнейшем.

Одним из наиболее эффективных современных методов улучшения технологических и эксплуатационных характеристик различных материалов, в том числе пленкообразующих полимерных, является наномодификация, поскольку позволяет управлять формированием структуры и, соответственно, свойствами полимеров на начальном структурном уровне. Метод структурной наномодификации позволяет достигать повышения стойкости и эксплуатационных характеристик защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций.

На обеспечение надежной защиты строительных металлоконструкций влияет недостаточное развитие методической базы оценки качества лакокрасочных материалов и покрытий. Сложности в оценке качества покрытий связаны с отсутствием достоверных и точных способов текущего контроля состояния покрытий в период их нанесения и эксплуатации, что приводит к коррозионным явлениям и нарушениям функциональности покрытий. Эта проблема также требует соответствующего решения.

Исходя из вышесказанного, тема диссертационного исследования Пчельникова Александра Владимировича и поставленная в ней цель – разработка научно обоснованных рецептурно-технологических решений получения наномодифицированных лакокрасочных материалов для защиты строительных металлических конструкций, обеспечивающих высокую эксплуатационную стойкость покрытий, а также методов оценки их качества и прогнозирования долговечности» – является своевременной и **актуальной**.

Общая характеристика работы

Во введении дано обоснование актуальности и цели исследования, обозначена научная проблема в разрабатываемой области исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, подробно описаны научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, приведены сведения о методологии и методах исследований, представлены положения, выносимые на защиту, также, обоснована степень достоверности полученных результатов, представлены сведения об апробации и внедрении результатов, полученных соискателем в ходе диссертационной работы.

В первой главе автором традиционно представлены сведения и научные данные на основе анализа обширного количества (список литературы содержит 423 наименования) литературных источников по обозначенной проблеме. В полной мере и всесторонне отражены особенности применения металлических конструкций в строительстве. Приведен подробный анализ нормативно-технической базы по защите стальных металлоконструкций и методам испытаний лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе. Рассмотрены условия эксплуатации металлических конструкций и их защитных покрытий, на основании чего обозначены ключевые факторы, воздействующие на металлоконструкции в процессе эксплуатации. Проанализированы применяемые в настоящее время материалы и технологии для создания защитных покрытий строительных металлоконструкций. При этом выявлена и обозначена высокая роль лакокрасочных материалов, как базовых защитных материалов. Отмечено, что в настоящее время наномодификация –

один из самых эффективных методов повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций.

Во второй главе приведены сведения о теоретических основах повышения эксплуатационной стойкости лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций. Автором разработан и представлен системный подход к формированию долговечного лакокрасочного покрытия, отвечающего условиям эксплуатации, при этом обозначено, что определяющим свойством лакокрасочного покрытия, влияющим на его эксплуатационную стойкость, является адгезия. Подробно рассмотрен процесс образования сетчатых структур в полимерах и лакокрасочных материалах, который является важным фактором в повышении эксплуатационной стойкости лакокрасочных покрытий. Приведен подробный анализ электрической теории адгезии и отмечено, что повышение адгезии лакокрасочных покрытий возможно за счёт усиления потенциала электрических сил. Приведено теоретическое обоснование повышения огнестойкости полимерных материалов, теплофизических характеристик и радиационно-защитных свойств лакокрасочных покрытий. На основании приведенных данных обозначены проблемы и способы повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций, на основании чего и сформулирована принятая в диссертационной работе рабочая гипотеза.

Третья глава диссертации посвящена обоснованию выбора базовых лакокрасочных материалов и модификаторов в качестве предметов исследований (стр. 119–150), а также разработке собственных методов оценки эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий (стр. 150–178). В разделе представлено описание разработанных технических решений для оценки качества лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций. Особенно стоит отметить методики, представляющие высокую практическую значимость для эффективной оценки свойств покрытий: «Устройство для определения прочности лакокрасочных покрытий к истиранию» (патент РФ № 2573670); «Устройство для определения показателей горючести защитных покрытий» (патент РФ № 2740179); «Способ определения состояния лакокрасочных покрытий по диэлектрическим характеристикам» (патент РФ № 2778798); «Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий» (патент РФ № 2792698), и др. Всего автором получено 13 патентов на устройства и способы оценки характеристик лакокрасочных защитных покрытий.

В четвёртой главе приведены результаты экспериментальных исследований лакокрасочных покрытий с наноразмерными модифицирующими добавками. Приведены результаты исследований по оценке физико-механических свойств покрытий (адгезия, прочность при истирании, проч-

ность при изгибе, твердость). В разделе теоретически обосновано и экспериментально подтверждено данными исследований повышение адгезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий за счет влияния сил электрической природы, приводящих к усилению полярного взаимодействия между покрытием и поверхностью стальных металлоконструкций. Также оценены реологические свойства наномодифицированных лакокрасочных материалов. Исследовано влияние наномодификаторов на огнестойкость, изменение теплофизических характеристик, устойчивость к радиационным воздействиям предложенных лакокрасочных покрытий. Выявлено, что одними из наиболее эффективных наномодификаторов, влияющих на улучшение выше названных характеристик, являются углеродные нанотрубки и наноразмерные оксид висмута и диоксид кремния.

В пятой главе представлены результаты физико-химических исследований разработанных наномодифицированных лакокрасочных составов: проведено исследование сетчатой структуры структурированных покрытий методом равновесного набухания и ИК-спектроскопии, исследованы структурные особенности наноструктурированных покрытий в зависимости от вида используемого наномодификатора методами РЭМ и АСМ, определены особенности изменения термомеханических характеристик наноструктурированных лакокрасочных покрытий. На основании теоретических исследований и проведенных физико-механических и физико-химических испытаний полученных образцов покрытий, автором представлено химическое обоснование процессов, происходящих в результате модификации лакокрасочных материалов предложенными нанодобавками. Результатом этих исследований явился предложенный автором механизм формирования пространственной сетчатой структуры лакокрасочных защитных материалов при введении в состав наночастиц оксида висмута/диоксида кремния совместно с углеродными нанотрубками.

В шестой главе приведены разработанные оптимальные составы наномодифицированных защитных лакокрасочных материалов, показаны их характеристики и степень улучшения эксплуатационных показателей покрытий. В разделе также представлены параметры технологии производства и нанесения наномодифицированных лакокрасочных покрытий на металлоконструкции. Приведены результаты применения неразрушающих методов контроля для оценки состояния лакокрасочных покрытий металлоконструкций и продемонстрирована их повышенная устойчивость к внешним факторам среды. Проведена интегральная оценка эффективности применения наномодифицированных лакокрасочных материалов, которая показала положительный эффект от применения наномодифицирующих материалов для повышения

устойчивости покрытий. Представлено описание апробации и внедрение результатов диссертационной работы в учебном процессе и на производстве.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность

Научные положения, выводы и рекомендации сформулированы на основании полученных экспериментальных результатов с использованием обоснованных методов исследования. Полученные данные не противоречат результатам исследований других авторов, согласуются с основными научными представлениями в области строительного материаловедения, дополняя и развивая общие принципы получения наномодифицированных лакокрасочных материалов. Достоверность полученных данных обеспечена грамотным использованием соответствующих научных методов исследования, применением действующих стандартных и разработанных автором запатентованных собственных методик испытания лакокрасочных материалов и покрытий, использованием современного научно-исследовательского оборудования и приборов. Полученные результаты исследования используются в производстве и на практике при получении специальных наномодифицированных лакокрасочных материалов для защиты стальных металлоконструкций в промышленном и гражданском строительстве. Результаты исследований использованы в образовании – в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров и кадров высшей квалификации, а также при разработке программ повышения квалификации специалистов по направлениям «Строительство» и «Наноматериалы».

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Автором предложены научно обоснованные рецептурно-технологические принципы получения наномодифицированных лакокрасочных материалов для защиты строительных металлических конструкций, заключающиеся в управлении структурообразованием в процессе полимеризации пленочного покрытия, микроармировании и создании плотной сетчатой структуры материала путем введения комплекса наномодификаторов (углеродных нанотрубок, оксида висмута, диоксида кремния), что обеспечивает повышение адгезионно-когезионного взаимодействия полимерных покрытий и их высокую стойкость в различных эксплуатационных условиях.

Предложен механизм формирования пространственной сетчатой структуры защитных покрытий при введении в лакокрасочный состав наночастиц оксида висмута/диоксида кремния совместно с углеродными нанотрубками, заключающийся в переходе изолированных макромолекул в состояние, способствующее формированию уплотненной пространственной сетчатой струк-

туры. При этом, наноматериалы, не изменяя внутримолекулярные групповые связи в связующем веществе, выступают в качестве структурообразующих центров, инициируя сближение и уплотнение полимерных цепей, что приводит к образованию большего количества межмолекулярных связей. Подтверждением является отсутствие изменений ИК-спектров образцов наноструктурированных покрытий в области проявления колебаний функциональных групп и кратных связей ($4000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), установленные различия как по наличию полос поглощения в сравниваемых спектрах, так и по их интенсивности в диапазоне $940\text{--}400\text{ см}^{-1}$ области деформационных и валентных колебаний ($1500\text{--}400\text{ см}^{-1}$), а также снижением объемной равновесной степени набухания с $0,27\text{--}0,31$ до $0,18\text{--}0,21$. Увеличение количества межмолекулярных связей в связующем веществе лакокрасочного материала обеспечивает получение защитных покрытий металлоконструкций, обладающих повышенной когезионной прочностью и устойчивостью к внешним факторам среды.

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено повышение адгезии и когезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий за счет воздействия сил электрической природы, приводящих к усилению межмолекулярного взаимодействия в материале покрытий и адгезионного взаимодействия между покрытием и поверхностью стальных металлоконструкций. Эффект заметно проявляется при введении углеродных нанотрубок, как отдельно, так и совместно с наночастицами оксида висмута, вызывающих снижение тангенса угла диэлектрических потерь (с $0,017$ до $0,007$). Установлено увеличение диэлектрической проницаемости (с $16,45$ до $18,37$) и адгезионной прочности за счет сил электрической природы (с $2,2\text{--}2,4$ до $4,8\text{--}5,1$ МПа, при этом меняется характер отрыва с адгезионного (100%) на когезионно-адгезионный ($K70 - 80\% - A20 - 30\%$). Изменение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в указанном интервале обеспечивает получение модифицированных наноуглеродными трубками защитных покрытий с повышенной электропроводящей способностью и пониженной способностью к накоплению электрических зарядов.

Установлен характер влияния совместного введения углеродных нанотрубок и наночастиц оксида висмута в лакокрасочный материал на структуру покрытия, заключающийся в изменении характера упаковки макромолекул с преимущественно глобулярной на фибриллярную, что обусловлено созданием микроармированной фрактальной структуры. Это приводит к уменьшению микрошероховатости покрытия (шероховатость уменьшается с $50\text{--}60$ до $10\text{--}15\text{ нм}$) за счет образования большего количества межмолекулярных связей. Следствием является упрочнение покрытия за счет снижения истираемо-

сти материала с 0,036–0,039 до 0,021–0,025 г и повышения его устойчивости к деформационным воздействиям в 1,5–2 раза.

Выявлен усиливающий эффект от совместного введения в лакокрасочный материал углеродных нанотрубок, наночастиц оксида висмута и диоксида кремния, выражающийся в повышении огнестойкости акриловых защитных покрытий (увеличение температуры воспламенения с 110–120 до 225–240 °С, повышении времени индукции воспламенения с 12–18 до 57–65 с). Комплекс добавок наноматериалов в структуре полимера создает уплотненную структуру, снижающую теплопередачу и диффузию летучих продуктов и кислорода из газовой фазы при горении. Повышение прочности и термической устойчивости покрытия (точка температурного перехода в текучее состояние на термомеханической кривой повышается на 25–35 °С) сопровождается увеличением огнестойкости и увеличением времени индукции воспламенения.

Установлен характер совместного влияния наноразмерных частиц диоксида кремния и цеолита как наполнителя в составе лакокрасочного материала на устойчивость к радиационным загрязнениям защитных покрытий. Введение комплекса добавок (0,5 % диоксида кремния и 1% цеолита масс.) приводит к снижению показателей радиационной загрязненности с 0,72 до 0,26 альфа-част/см² и с 0,85 до 0,43 бета-част/см², что обусловлено увеличением ионообменной способности модифицированного покрытия.

Выявлена корреляционная зависимость между изменением диэлектрических характеристик наноструктурированных покрытий (добротность (с 46 до 65), диэлектрической проницаемостью (с 15,67 до 14,51), тангенсом угла диэлектрических потерь (с 0,028 до 0,021) и их физико-механическими свойствами (адгезия, твердость, площадь микротрещин лакокрасочных покрытий металлических конструкций) в процессе старения покрытия. Результаты исследований положены в основу при разработке неразрушающих методов контроля качества защитных покрытий строительных металлоконструкций: метод оценки состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам и экспресс-метод оценки состояния покрытий, предназначенных для прогнозирования срока службы защитных покрытий в условиях эксплуатации и принятия решения о целесообразности их ремонта.

Теоретическая и практическая значимость работы

В ходе выполнения диссертационной работы дополнены и расширены теоретические представления о принципах управления структурообразованием полимерных лакокрасочных материалов за счет использования наномодифицирующих добавок разного состава и их комплекса в качестве регуля-

торов формирования уплотненной сетчатой структуры полимеров, обеспечивающих увеличение адгезионно-когезионного взаимодействия и, как результат, повышение эксплуатационной стойкости защитных покрытий металлоконструкций. Показано, что добавка одного наномодификатора, в отличие от бинарных и комплексных наномодификаторов, менее эффективна, и не полностью обеспечивает комплексную эксплуатационную защиту лакокрасочными покрытиями металлоконструкций в требуемом диапазоне характеристик. Проблему комплексной защиты металлоконструкций помогает решать комплекс добавок соответствующих наномодификаторов. Установлены закономерности изменения свойств защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций при введении комплекса наномодификаторов: повышаются адгезия, истираемость, химическая стойкость, огнестойкость, антистатичность, устойчивость к радиационным воздействиям, улучшаются теплофизические и диэлектрические характеристики. Разработана линейка составов эффективных защитных лакокрасочных материалов с добавками наномодификаторов. Разработаны рекомендации, а также, составлен реестр наноматериалов по их эффективному использованию для обеспечения требуемых характеристик лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций при эксплуатации в определенных и заданных условиях.

Принимая во внимание состав лакокрасочного материала и в зависимости от вида используемых наноматериалов установлено повышение следующих характеристик покрытий: адгезионной прочности с 2,2–2,4 до 4,8–5,1 МПа и более при изменении характера отрыва с адгезионного (100%) на когезионно-адгезионный (К70 – 80% – А20 – 30%), огнестойкости по показателям время до воспламенения (с 12–18 до 57–65 с) и температура воспламенения (110–120 до 225–240 °С), снижение электрической проводимости с 10–12 до 10–5 Ом и уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь с 0,017 до 0,007, повышение уровня тепловой защиты по показателю интервала задержки теплового потока покрытием (с 29–31 до 65–66 °С), уровня радиационной защиты по показателю радиационной загрязненности поверхности с 0,72 до 0,26 альфа-част/см² и с 0,85 до 0,43 бета-част/см², повышение химической стойкости покрытия по показателю равновесной степени набухания (с 0,27–0,31 до 0,18–0,21).

Разработаны методические основы и техническое оснащение, защищенные патентами РФ, для разрушающих и неразрушающих методов контроля, оценки качества и прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, в том числе:

– разработаны методы исследования и изготовлено экспериментальное оборудование для определения адгезионной прочности, прочности к истира-

нию, огнестойкости и теплопроводности защитных покрытий;

– разработаны неразрушающие методы контроля состояния лакокрасочных покрытий: способ определения состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам; способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий, с помощью которых можно оценить состояние покрытий на металлоконструкциях на всех этапах эксплуатации. Прогнозирование срока службы лакокрасочных покрытий является вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности их обновления и реставрации.

Оценка публикаций автора. Основные положения диссертационной работы изложены в 89 публикациях, в том числе 20 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, из которых 15 – в изданиях, индексируемых базой RSCI, в том числе 9 – в журналах, отнесенных к категории K1 (по данным 2023–24 гг.); 3 – в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, получено 13 патентов на изобретения и полезные модели.

Замечания по содержанию и оформлению диссертационной работы и автореферата

По материалам диссертации и автореферата Пчельникова А.В. возникли следующие вопросы и замечания.

1. Так автор использует термин электровалентная связь – иначе ионная связь, вид химической связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие между ионами. Известно, что такой тип связи характерен для галогенидов щелочных металлов, например, NaCl, KF и др., т.е. полностью кристаллизующихся веществ. Но даже в таких веществах полной передачи электрона от атома металла к атому галогена большей частью не происходит, и по последним данным природа химической связи более сложная. Скорее всего, в данном случае, речь идет о хемосорбции с поверхностью металла за счёт избыточного количества электронов поверхности углеродных нанотрубок.

2. В случае обозначения температурного интервала нет необходимости указывать градусы по Цельсию, интервал обозначается просто градусами. При использовании шкалы Кельвина или Фаренгейта результат был бы точно таким же.

3. Температурная точка перехода в деструктивное состояние – предложенный автором термин не совсем удачный. Существует термин – температура начала деструкции, которая в большой степени зависит от скорости нагрева и связана потерей массы образца, обычно определяется методом ДТА. Для полимеров, как правило, указывается интервал температур, а

не точка. При этом на рис. 5 и 6 автореферата представлены деформационные термомеханические кривые, а не кривые потери массы, и так называемые точки температурного перехода в деструктивное состояние на них не обозначены. Резкое изменение деформации в полимерах нельзя напрямую ассоциировать с деструкцией, это может быть связано со структурными преобразованиями.

4. Не совсем понятно, что автор подразумевает под термином «теплозащитные качества» (стр. 25 автореферата). О какой характеристике идет речь?

5. Не совсем понятно, откуда взята характеристика – интервал задержки температуры, рис. 8. Для оценки теплоизолирующих свойств гораздо понятней и привычнее было бы привести коэффициенты теплопроводности.

Данные замечания носят частный либо дискуссионный характер и не снижают высокого качества представленной к защите диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Полученные Пчельниковым А.В. научные и практические результаты актуальны и достоверны, сформулированные выводы и заключения аргументированы. Диссертационная работа оформлена согласно требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук. По каждому разделу диссертации выполнены полные и обоснованные выводы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Выполненная диссертационная работа является, самостоятельным законченным научным исследованием, выполненным на высоком уровне, в котором предложены технические решения и решена важная народнохозяйственная задача повышения устойчивости защитных лакокрасочных покрытий. Диссертация логично построена, обладает внутренним единством. Выводы содержат новые научные результаты, отвечающие решению народнохозяйственной проблемы – обеспечение надежной защиты строительных металлических конструкций от коррозионного повреждения и разрушения. Диссертация имеет высокое прикладное значение и включает в себя значительный объем аналитического материала и результаты множества экспериментальных исследований, по объёму и содержанию соответствует требованиям, предъявляемым к докторской диссертации в области технических наук.

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия, в части пунктов:

п. 10. Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла; п. 11. Разработка методов прогнозирования и оценки долговечности строительных материалов и изделий в заданных условиях эксплуатации; п. 17. Развитие системы контроля и оценки качества строительных материалов и изделий.

Диссертационная работа Пчельникова Александра Владимировича на тему «Наномодифицированные лакокрасочные материалы для защиты строительных металлических конструкций» соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а её автор, Пчельников А.В. заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук по специальности
05.23.05 – «Строительные материалы и изделия»,
профессор, профессор кафедры «Технологии
строительных материалов и метрологии»
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет»;
190005, г. Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, д. 4,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет»
Тел. +7 (904) 514-42-74
Email: lar.ma2011@yandex.ru

«03» сентября 2024 года  Лариса Юрьевна Матвеева

