

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

**доктора технических наук, профессора Низиной Татьяны Анатольевны  
на диссертационную работу Пчельникова Александра Владимировича  
по теме: «Наномодифицированные лакокрасочные материалы для защиты  
строительных металлических конструкций», представленную на соиска-  
ние ученой степени доктора технических наук  
по специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия**

### **Актуальность темы исследований**

Диссертационное исследование Пчельникова Александра Владимировича направлено на разработку составов наноструктурированных защитных покрытий строительных металлических конструкций, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками, а также методов оценки их качества. Таким образом, представленная работа решает важные народно-хозяйственные проблемы, связанные с поиском новых рецептурно-технологических решений наномодифицированных лакокрасочных материалов с необходимыми функциональными характеристиками для создания защитных покрытий на поверхностях строительных металлических конструкций, что обеспечивает их эффективную защиту в зависимости от условий эксплуатации.

Использование различных видов наноразмерных добавок и их комбинаций способствует созданию наноструктурированных лакокрасочных покрытий, способных обеспечить высокие показатели эксплуатационных характеристик (коррозионная защита, огнезащита, электрозащита, тепловая защита, радиационная защита, химическая защита). Применение бинарных и комплексных наноматериалов при модифицировании является перспективным направлением. При определенном сочетании разных типов наноматериалов, обладающих различными характеристиками, возможно добиться синергетического эффекта и комплексно улучшить эксплуатационные характеристики получаемых защитных покрытий строительных конструкций при незначительных материальных затратах.

### **Общая характеристика работы**

Во *введении* представлена общая характеристика работы. Обоснована актуальность диссертационного исследования, определены цель и задачи, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приводятся методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, отражены сведения о достоверности, апробации и результатах внедрения, структуре и объеме работы.

В *первой главе* представлен анализ отечественных и зарубежных источников по теме исследования. Приведен подробный анализ условий эксплуатации защитных покрытий различных типов металлических конструкций. В результате анализа нормативно-технической базы по защите строительных конструкций определено, что в зависимости от условий эксплуатации, они должны иметь определенный набор свойств (атмосферостойкость, огнестойкость, химическая стойкость и др.) для обеспечения сохранности защищаемых объектов, а в отдельных случаях здоровья и жизни людей.



Выявлены пути развития методической базы по защите стальных конструкций и методам испытаний лакокрасочных материалов и защитных покрытий. Отмечается, что во многих случаях не учтены все эксплуатационные факторы, воздействующие на поверхности стальных конструкций, что сокращает срок их службы в два-три и более раз. Соискатель обращает отдельное внимание на то, что одной из главных причин снижения срока службы строительных конструкций является низкая адгезия защитных покрытий к металлу и слабое когезионное взаимодействие в покрытиях, что не позволяет формировать требуемый уровень показателей эксплуатационных характеристик для надежной защиты металлических конструкций. Проведен анализ путей повышения эксплуатационной стойкости защитных лакокрасочных покрытий и определено, что для обеспечения повышенной эксплуатационной стойкости защитных покрытий металлических конструкций одним из эффективных вариантов является модификация лакокрасочных материалов различными наноразмерными добавками. Перспективным направлением, требующим развития, является использование бинарных и комплексных наноматериалов при модифицировании. При определенном сочетании разных типов наноматериалов, обладающих различными характеристиками, возможно добиться синергетического эффекта и комплексно улучшить эксплуатационные характеристики получаемых защитных покрытий металлических конструкций. По результатам проведенного обзора научно-технической литературы обоснована возможность разработки лакокрасочных материалов с применением различных наноразмерных добавок и обозначена эффективность их применения для защиты строительных конструкций.

Во второй главе представлены теоретические основы повышения эксплуатационной стойкости лакокрасочных покрытий металлических конструкций. Приведен разработанный системный подход к формированию долговечных лакокрасочных покрытий для различных условий эксплуатации, включающий в себя схему влияния адгезии на свойства лакокрасочных покрытий, факторную систему технологии создания покрытия и построение математической модели оптимизации, позволяющий осуществлять оценку лакокрасочных покрытий металлических конструкций по всем технологическим, эксплуатационным и декоративным требованиям. Обозначены принципы формирования сетчатых структур в полимерах, указывающие на эффективные пути реализации возможностей, заложенных в полимерной природе вещества, которые могут быть применимы для обеспечения эксплуатационной стойкости лакокрасочных покрытий строительных конструкций. Одним из базовых вариантов являются реакции сшивания молекул лакокрасочных материалов при их наномодификации. Обозначено, что одна из основных теорий, объясняющих адгезионную прочность лакокрасочных покрытий за счет образования двойного электрического слоя в зоне контакта покрытия и металлической подложки вследствие донорно-акцепторного взаимодействия между поверхностями – электрическая теория адгезии. Электрические силы (напряженность, плотность заряда, диэлектрическая проницаемость и др.) оказывают существенное влияние на адгезионное взаимодействие; то есть возможно изменять адгезию, варьируя эти силы. Представлены теоретические принципы и обоснования повышения важных эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий металлических конструкций: огнестойкость, тепловая за-



щита, радиационная защита. На основании ключевых факторов, препятствующих созданию защитных покрытий для строительных конструкций с высокой эксплуатационной стойкостью, обосновано, что решение данных вопросов возможно при комплексном подходе, основанном на совершенствовании и применении методических, технологических и рецептурных решений. Обоснована целесообразность применения наноразмерных добавок в лакокрасочных материалах, обеспечивающих повышение адгезионно-когезионного взаимодействия вследствие образования плотной сетчатой структуры лакокрасочных покрытий за счет усиления межмолекулярного и электровалентного взаимодействия и генерирования свободных радикалов. Введение бинарных и комплексных наноматериалов будет способствовать улучшению показателей эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, расширит их спектр применения за счет обеспечения усиливающего эффекта и позволит снизить ресурсозатраты, связанные с увеличением межремонтного периода покрытий.

В *третьей главе* приведено обоснование выбора материалов и методов оценки эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий. По результатам анализа модификаторов лакокрасочных материалов определен ряд наиболее перспективных микро- и наноразмерных добавок, в частности, углеродные нанотрубки, оксид висмута, цинка, церия, диоксид кремния, титана, гидроксид алюминия, магния и др. Представлены созданные методические основы и техническое оснащение, защищенные патентами РФ, для оценки качества лакокрасочных материалов и покрытий строительных конструкций на соответствие требованиям условий эксплуатации: устройство и способ определения прочности лакокрасочных покрытий к истиранию; устройство и способ определения огнестойкости лакокрасочных покрытий; способ определения состояния покрытий по диэлектрическим характеристикам; способ определения интервала задержки температуры лакокрасочными покрытиями; способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий и др.

В *четвертой главе* представлены результаты экспериментальных исследований по определению влияния наномодификаторов на эксплуатационные характеристики лакокрасочных покрытий металлических конструкций. Определено положительное влияние нанодобавок на физико-механические свойства получаемых лакокрасочных покрытий: адгезионная прочность, прочность к истиранию, прочность покрытий при изгибе, твердость. Определено положительное влияние наномодификаторов на адгезию и химическую стойкость лакокрасочных покрытий фотоколориметрическим методом. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено повышение адгезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий за счет воздействия электрических сил, приводящих к усилению электровалентного взаимодействия между покрытием и поверхностью стальных конструкций. Увеличение донорно-акцепторного взаимодействия в зоне контакта лакокрасочного материала с металлом происходит при введении углеродных нанотрубок (как отдельно, так и совместно с наночастицами оксида висмута). Выявлен усиливающий эффект от совместного введения в лакокрасочный материал углеродных нанотрубок, наночастиц оксида висмута и диоксида кремния, выражающийся в повышении огнестойкости акриловых защитных по-



крытий. Установлен характер совместного влияния наноразмерных частиц диоксида кремния и цеолита как наполнителя в составе лакокрасочного материала на устойчивость к радиационным загрязнениям защитных покрытий.

В *пятой главе* представлены результаты физико-химических исследований и приведен механизм структурообразования покрытий при наномодификации лакокрасочных материалов. Доказано существование оптимального содержания нанодобавок и подтвержден ранее полученный другими методами исследования усиливающий эффект по улучшению качественных показателей лакокрасочных покрытий строительных конструкций. Наноструктурированное лакокрасочное покрытие с оксидом висмута и углеродными нанотрубками приобретает более сетчатую структуру по отношению к покрытиям без добавок, что определено по результатам испытаний равновесной степени набухания и по результатам ИК-спектроскопии. С помощью растровой электронной микроскопии определено, что покрытия без наноразмерных материалов имеют неплотную глобулярную структуру; при введении наномодификаторов глобулы переходят в фибриллярное состояние, и происходит активное взаимодействие углеродных нанотрубок с молекулами связующего вещества лакокрасочного материала с образованием структуры по фрактальному механизму. В дальнейшем, при совместном введении оксида висмута и углеродных нанотрубок, наблюдается образование гомогенных фрактальных структур, равномерно армирующих весь композит. При совместном введении наночастиц оксида висмута и углеродных нанотрубок количество и величина выступов сводятся к минимуму, что говорит об усиливающем эффекте при их совместном введении и, соответственно, упрочнении покрытий за счет уменьшения размеров углублений и пор. Предложен механизм формирования единой пространственной сетчатой структуры защитных покрытий при введении в лакокрасочный материал наночастиц оксида висмута/диоксида кремния совместно с углеродными нанотрубками.

В *шестой главе* приведены технологии и технико-экономическое обоснование эффективности производства и применения наномодифицированных лакокрасочных материалов строительных конструкций. Определены составы лакокрасочных материалов с добавками различных наномодификаторов, позволивших выработать рекомендации, а также составить реестр нанодобавок по их эффективному использованию для обеспечения требуемых характеристик лакокрасочных покрытий металлических конструкций при эксплуатации в заданных условиях. Представлены разработанные способы получения наномодифицированных лакокрасочных материалов для различных условий эксплуатации, включающие в себя технологическую карту, отражающую рецептуру и порядок операций с подробным описанием материалов, инструментов и оборудования для получения лакокрасочного материала, устойчивого к многочисленным эксплуатационным средам. Выявлена корреляционная зависимость между изменением диэлектрических характеристик наноструктурированных покрытий и их физико-механическими свойствами в процессе старения покрытия, что положено в основу при разработке неразрушающих методов контроля качества защитных покрытий металлических конструкций. Проведена оценка эффективности применения наномодифицированных лакокрасочных материалов.



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

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций в диссертационной работе обеспечена использованием широкого спектра методов исследований, применением сертифицированного и поверенного оборудования, математическим планированием и статистической обработкой результатов.

Новизна диссертационной работы заключается в разработке научно обоснованных рецептурно-технологических принципов получения наномодифицированных лакокрасочных материалов для защиты строительных металлических конструкций, заключающихся в управлении структурообразованием в процессе полимеризации, микроармировании и создании плотной сетчатой структуры покрытий путем введения комплекса наноматериалов (углеродных нанотрубок, оксида висмута, диоксида кремния), что обеспечивает повышение адгезионно-когезионного взаимодействия покрытий и их высокую стойкость в различных эксплуатационных условиях.

Предложен механизм формирования единой пространственной сетчатой структуры защитных покрытий при введении в лакокрасочный материал наночастиц оксида висмута/диоксида кремния совместно с углеродными нанотрубками, что способствует формированию единой пространственной сетчатой структуры вследствие протекания катализа гетерогенного типа, инициирующего радикальную полимеризацию лакокрасочного материала. Вводимые нанодобавки, не изменяя внутримолекулярные групповые связи в связующем веществе, выступают в качестве структурообразующих центров, инициируя удлинение полимерных цепей, что приводит к образованию большего количества межмолекулярных связей. Увеличение количества межмолекулярных связей в связующем веществе лакокрасочного материала обеспечивает получение защитных покрытий металлических конструкций, обладающих повышенной когезионной прочностью.

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено повышение адгезии и когезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий за счет воздействия электрических сил, приводящих к усилению электровалентного взаимодействия в покрытии и донорно-акцепторного взаимодействия между покрытием и поверхностью стальных конструкций, что происходит 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), увеличение диэлектрической проницаемости (с 16,45 до 18,37) и адгезионной прочности (с 2,2-2,4 до 4,8-5,1 МПа) при изменении характера отрыва с адгезионного (100%) на когезионно-адгезионный (K70–80% / A20–30%). Изменение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в указанных выше интервалах обеспечивает получение антистатических защитных покрытий, что обусловлено повышением их электропроводящей способности и снижением способности покрытий к накоплению электрической энергии.

Установлен характер влияния совместного введения углеродных нанотрубок и наночастиц оксида висмута в лакокрасочный материал на структуру покрытия, заключающуюся в ее изменении с глобулярной на фибриллярную, что обусловлено созданием микроармированной структуры. Это приводит к уменьшению шероховатости (с 50–60 до 10–15 нм), снижению истираемости покрытий



(с 0,036–0,039 до 0,021–0,025 г) и повышению 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, времени до воспламенения с 12–18 до 57–65 с), за счет формирования единой пространственной сетчатой структуры. Комплекс нанодобавок в структуре полимера создает барьер, ограничивающий теплопередачу и диффузию летучих продуктов термического окисления и кислорода из газовой фазы при воспламенении и горении. Повышение огнестойкости сопровождается увеличением прочности и термостабильности покрытия (точка температурного перехода в текучее состояние на термомеханической кривой повышается на 25–35 °С), улучшением теплофизических характеристик (увеличение интервала задержки температуры достигает 65–66 °С, что соответствует задержке прохождения теплового потока на 90–100 с).

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 % диоксид кремния и 1% цеолит по массе) приводит к снижению показателей радиационной загрязненности с 0,72 до 0,26 альфа-част/см<sup>2</sup> и с 0,85 до 0,43 бета-част/см<sup>2</sup>, 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. Это положено 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.

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

Основные научные положения, выводы и рекомендации в работе достаточно обоснованы. Подробный анализ научно-технической литературы по теме исследования позволил А.В. Пчельникову сформулировать основные направления исследований, результатами которых обоснована эффективность применения наноразмерных добавок для лакокрасочных материалов с целью повышения эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий на их основе.

Цели и задачи диссертационной работы сформулированы грамотно. Выводы по главам и заключению научно обоснованы, убедительны и отражают суть



выполненных работ. Автором проведен существенный объем экспериментальных и теоретических исследований, а также определены перспективы дальнейшей работы.

Результаты диссертационной работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных изданиях, обсуждены на конференциях различного уровня и внедрены в учебные и производственные процессы соответствующих организаций.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы**

В результате проведенных исследований Пчельниковым Александром Владимировичем разработаны научно обоснованные рецептурно-технологические решения получения наномодифицированных лакокрасочных материалов для защиты строительных металлических конструкций, обеспечивающих высокую эксплуатационную стойкость покрытий, а также разработаны методы оценки их качества.

Расширены и дополнены теоретические представления о принципах управления структурообразованием лакокрасочных покрытий за счет использования нанодобавок различного состава и их комплексов как регуляторов формирования сетчатой структуры полимера, обеспечивающих повышение адгезионно-когезионного взаимодействия и эксплуатационной стойкости защитных покрытий металлических конструкций. Доказано, что монодобавки наноматериалов, в отличие от бинарных и комплексных, не обеспечивают эксплуатационную стойкость защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций в широком диапазоне требований.

Установлены закономерности изменения свойств защитных лакокрасочных покрытий металлических конструкций при введении нанодобавок: адгезия, истираемость, химическая стойкость, огнестойкость, устойчивость к радиационным загрязнениям, теплофизические и диэлектрические характеристики. Разработаны составы лакокрасочных материалов с добавками различных наноматериалов, позволивших выработать рекомендации по их эффективному использованию для обеспечения требуемых характеристик лакокрасочных покрытий металлических конструкций при эксплуатации в заданных условиях.

Разработаны рецептуры и технология производства наномодифицированных лакокрасочных материалов для строительных металлических конструкций, обеспечивающие создание наноструктурированных защитных покрытий с повышенной эксплуатационной стойкостью.

Разработаны методические основы и техническое оснащение, защищенные патентами РФ, для разрушающих и неразрушающих методов контроля, оценки качества и прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий строительных конструкций.

По материалам диссертационного исследования опубликовано 89 работ, в том числе 20 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, из которых 15 – в изданиях, индексируемых базами RSCI, 3 – в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, 13 патентов на изобретения и полезные модели.



## **Вопросы и замечания по содержанию и оформлению диссертационной работы**

1. В главе 6 приведен ряд показателей, характеризующихся как «относительный срок службы/долговечность покрытия», определяемых, например, по показателю адгезионной прочности как разность между адгезионными прочностями модифицированного и немодифицированных покрытий и выражаемых в МПа. Подобные зависимости используются и для оценки относительного срока службы покрытий по показателю воспламенения (оценивается в секундах), и по изменению температуры при воздействии тепла (200 °С, оценивается в °С). Из диссертации не вполне понятно каким образом по вышеприведенным и другим показателям (относительная долговечность покрытия по степени равновесного набухания; по параметру радиационной защиты) можно перейти к реальным показателям долговечности (в годах);

2. Согласно таблицы 1.3 диссертации, к наиболее значительным факторам, характеризующим условия эксплуатации, отнесена влажность (очевидно, речь идет об относительной влажности) в интервале от 50 до 70%. Данный интервал явно характеризует средние показатели относительной влажности, а при оценке значимых факторов, на мой взгляд, нужно использовать абсолютные показатели, так как именно предельные уровни (близкие к 100% во время дождя, а также в течение зимних, позднеосенних и ранневесенних периодов) наиболее опасны для металлических конструкций;

3. В параграфе 2.1 диссертации приведены уравнения (2.1) и (2.2), предлагаемые для использования при решении оптимизационных задач, однако реализация предлагаемого подхода в экспериментальных главах в полной мере, к сожалению, не осуществлена;

4. Не вполне понятен вывод по малому влиянию разбавителя (стр. 195) на адгезионную прочность покрытий, если, судя по представленным данным, оптимальный уровень разбавителя составил 10%; в данном же разделе вызывает вопросы выбор шага значений при построении линий равного влияния (рис. 4.8);

5. В таблицах 6.2 – 6.4 приводится рекомендуемое время перемешивания, составляющее практически для всех этапов от 10 до 15 минут. При этом ничего не сказано про объемы ЛКМ, что при условии использования рекомендуемого в разделе 3.5 диссертации устройства с насадкой (рисунок 3.4) вызывает вопросы.

Сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость диссертационного исследования, выполненного Пчельниковым А.В.

### **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным настоящим Положением**

Анализ представленной на оппонирование диссертационной работы позволяет сделать вывод, что диссертация Пчельникова Александра Владимировича на тему «Наномодифицированные лакокрасочные материалы для защиты строительных металлических конструкций» представляет собой самостоятельно выполненную, завершённую научно-квалификационную работу. В ней отражены новые научно обоснованные технические и технологические решения, обеспечивающие высокую эксплуатационную стойкость защитных покрытий металличе-



ских конструкций, оценку их качества и прогнозирование долговечности. Полученные новые научные результаты имеют существенное значение для науки и практики, расширяют представление о наноструктурированных покрытиях металлических конструкций.

Содержание диссертации изложено в логически-последовательной форме, грамотным научно-техническим языком; работа характеризуется внутренним единством. Графический материал выполнен на высоком уровне. Положения, выводы и рекомендации соответствуют цели и задачам исследования, которые подтверждены полученными результатами экспериментальных исследований. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

В связи с вышеизложенным считаю, что диссертационная работа на тему «Наномодифицированные лакокрасочные материалы для строительных металлических конструкций» соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к работам, представленным на соискание учёной степени доктора наук, а её автор, Пчельников Александр Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.1.5 «Строительные материалы и изделия».

Официальный оппонент:  
доктор технических наук  
(05.23.05 – Строительные материалы и изделия),  
профессор, директора Института  
архитектуры и строительства,  
профессор кафедры «Строительные конструкции»



Низина  
Татьяна  
Анатольевна  
03.09.2024

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва»  
430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевикская, 68  
Тел.: 8 (8342) 47-71-56, e-mail: nizinata@yandex.ru.

