



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «ВГТУ», ВГТУ)

20-летия Октября ул., д. 84, Воронеж, 394006
Тел./факс +7(473) 271-59-05
e-mail: rector@cchgeu.ru; mail@vorstu.ru; http://cchgeu.ru
ОКПО 02068083; ОГРН 1033600070448;
ИНН/КПП 3662020886/366401001

31.10.2025 N 1-8-03/185

На N _____ от _____



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
ФГБОУ ВО «ВГТУ», д.т.н., доц.

 Башкиров А.В.
«31» 10 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет» на диссертационную работу **Старченко Сергея Александровича** на тему: «**Разработка и коллоидно-химические свойства суперпластифицирующей и структурообразующей комплексной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и нано-SiO₂**», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью разработки эффективных суперпластифицирующих и структурообразующих добавок нового поколения для дисперсных минеральных систем строительного назначения. Современные тенденции в области модификации цементных материалов направлены на повышение их технологичности, долговечности и энергоэффективности за счёт использования функциональных добавок, способных одновременно регулировать процессы диспергирования, структурообразования и гидратации.

В настоящее время особую значимость приобретают исследования, направленные на изучение коллоидно-химических механизмов, управляющих устойчивостью и межчастичными взаимодействиями в дисперсных системах. В этой связи исследование, выполненное Старченко Сергеем Александровичем, посвящённое разработке и изучению коллоидно-химических свойств

органоминеральной комплексной добавки (ОМКД) на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц диоксида кремния, является своевременным и актуальным. Работа отвечает современным задачам химической технологии, строительной химии и наноматериаловедения. Работа выполнялась при финансовой поддержке «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям), программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («Умник») № 16621ГУ/2021 от 03.06.2021, РФФИ и Правительства Белгородской области № 14-41-08015 «Поверхностно-активные органоминеральные модификаторы для концентрированных водных минеральных суспензий, применяемых в строительной индустрии» (2016 г).

Структура и содержание работы

Диссертационная работа изложена на 174 страницах в шести главах, состоит из введения, основной части, заключения, списка литературы, включающего 186 наименований, содержит 11 таблиц, 57 рисунков, 4 приложения.

Диссертация логично структурирована и включает все элементы, характерные для кандидатской работы: обзор литературы, описание объектов и методов исследования, результаты по совершенствованию синтеза индивидуальной добавки, получению и исследованию органоминеральной комплексной добавки, анализ влияния добавок на структурообразование и физико-механические свойства цементных систем. Особое внимание уделено главе, посвящённой коллоидно-химическим исследованиям: проведена интерпретация данных в рамках теории устойчивости дисперсных систем, рассмотрены адсорбционные явления на поверхности частиц SiO_2 , установлена связь между электрокинетическими характеристиками, агрегативной устойчивостью и реологическим поведением. Проведено сопоставление результатов с расчётными моделями ДЛФО. Завершающие разделы включают рекомендации по практическому применению и технико-экономическую оценку эффективности разработанной добавки. Иллюстративный материал достаточен.

Содержание автореферата полностью соответствует диссертационной работе.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается применением комплекса современных методов исследования, включая методы УФ- и ИК-спектроскопии, дисперсионный анализ, электрофоретические измерения ζ -потенциала, адсорбционные исследования, реометрию (модель Бингама), определение сроков схватывания (по Вику), испытания пластической прочности

(пластометр Ребиндера), СЭМ/РФА, а также прочностные испытания цементного камня. Полученные результаты согласованы между собой (корреляции «адсорбция – ζ -потенциал – реология – структурообразование – прочность»). Представлены данные о функциональной стабильности добавки и её технологической воспроизводимости.

Достоверность подтверждается системным анализом научной литературы, выполнением экспериментальных исследований на высоком техническом уровне с учетом требований нормативной документации при использовании обширного спектра современного поверенного и квалифицированного оборудования, стандартных методов и аттестованных методик, достаточным количеством параллельных испытаний и статистической обработкой результатов, обсуждением результатов исследований на конференциях различного уровня.

Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях и форумах и изложены в 11 научных публикациях, в том числе: 3 – в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий из международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК РФ; 2 – в иных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получен 1 патент РФ на изобретение, 2 свидетельства о регистрации ноу-хау.

Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем. Автором установлен механизм снижения эффективности флороглюцинфурфурольных олигомеров при синтезе пластифицирующей добавки, заключающийся в том, что параллельно основной реакции конденсации часть фурфурола подвергается окислительно-восстановительным превращениям с образованием побочных продуктов реакции (фурилового спирта и Na-соли пироглизиновой кислоты). Определены критические факторы снижения пластифицирующей активности: содержание Na-соли пироглизиновой кислоты более 1% и скорость внесения конденсирующего агента. Показано, что капельное введение фурфурола позволяет снизить образование побочных продуктов и повысить функциональную стабильность добавки.

Выявлено влияние флороглюцинфурфурольного олигомера в составе комплексной добавки на электрокинетический потенциал микро- и наночастиц SiO₂: установлено увеличение абсолютного значения ζ -потенциала с -12 до -48 мВ при содержании олигомеров 0,2% по сухому веществу, что приводит к усилению электростатического отталкивания между частицами. Доказан механизм стабилизации наночастиц SiO₂ индивидуальной добавкой: показано, что при содержании флороглюцинфурфурольных олигомеров 0,2–1,0% происходит замедление процессов коагуляции, при этом размер частиц не превышает 20 нм.

Олигомеры, адсорбируясь на поверхности частиц, формируют мономолекулярный защитный слой, который обеспечивает агрегативную устойчивость наночастиц в комплексной органоминеральной добавке.

Выявлены закономерности влияния комплексной органоминеральной добавки на процессы структурообразования в минеральных высококонцентрированных суспензиях. Установлено, что добавка создает дополнительные центры зародышеобразования в процессе гидратации, способствуя формированию более прочной мелкокристаллической структуры цементного камня, обеспечивая повышение ранней прочности материала.

Научная и практическая ценность диссертационной работы

Научная ценность работы связана с расширением теоретических представлений о механизме синтеза добавок на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров и механизме влияния побочных продуктов реакции конденсации флороглюцина и фурфурола на пластифицирующие свойства добавок; в определении критических факторов (скорость введения фурфурола, содержания Na-соли пироглишевой кислоты), снижающих эффективность олигомеров, минимизация которых в процессе синтеза обеспечивает повышение стабильности добавки во времени. Также дополнены теоретические представления о процессах структурообразования в цементных смесях и установлены закономерности влияния комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO_2 на реологические свойства высококонцентрированных суспензий, что позволяет оптимизировать процессы формирования структуры бетона на разных стадиях строительной печати.

Практическая ценность работы заключается в разработке автоматизированного аппарата StarXum 2.0, предназначенного для синтеза олигомерных добавок. Устройство обеспечивает высокий уровень точности и повторяемости всех ключевых параметров процесса, что гарантирует стабильное качество получаемых продуктов на каждом этапе синтеза.

Предложен эффективный способ получения комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO_2 , заключающийся в контролируемом изменении скорости внесения конденсирующего агента и оптимизации процесса созревания частиц SiO_2 . Установлены температурно-временные условия $t = 25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ сут, качественный и количественный состав компонентов органоминеральной добавки.

Разработана новая комплексная органоминеральная добавка содержащая флороглюцинфурфурольный олигомер с концентрацией 110 мг/мл и наночастицы SiO_2 с концентрацией частиц 3 мг/мл, обладающая полифункциональным действием в высококонцентрированных минеральных суспензиях, применяемых в

аддитивных технологиях, позволяющая при концентрации 0,2 - 0,25% по сухому веществу повысить раннюю прочность цементного камня до 30 %, а марочную прочность до 35% по сравнению с цементным камнем без добавки и сократить сроки схватывания почти в 2 раза (начало – на 46 %, а конец – на 52 %).

Предложен эффективный способ обезвоживания синтезированной в виде водной дисперсии комплексной органоминеральной добавки методом распыления при температуре 60 °С, благодаря которому не происходит значительного роста частиц SiO₂ и не изменяется пластифицирующая способность и активность добавки.

Апробация результатов работы

Для масштабирования результатов работы был разработан технологический регламент на полупромышленное производство ОМКД, получен акт выпуска опытной партии ОМКД, подписан протокол о намерениях, получена справка о внедрении результатов работы в учебный процесс.

Выпуск опытной партии ОМКД был осуществлен на предприятии ЗАО «Осколцемент» (г. Старый Оскол). Теоретические и экспериментальные результаты исследования используются в подготовке студентов по направлению бакалавриата 18.03.01 – Химическая технология, магистратуры 28.04.03 – Наноматериалы, аспирантуры 04.06.01 – Химические науки, что отражено в рабочих программах дисциплин: «Коллоидная химия», «Прикладная химия», «Общая технология наносистем и наноматериалов», «Современные модификаторы композитов различного назначения и состава».

Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах: «Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова» (Белгород, 2020-2023), «Акселератор 2.10. Акселератор БГТУ им. В.Г. Шухова» (Белгород, 2022), «Новогодний стартап баттл» (Белгород, 2022), «Предакселератор НТИ в Точках кипения 2022» (Москва, 2022), «Спартап31. Ярмарка высокотехнологических проектов Белгородской области» (Белгород, 2023), «ONLINE Преакселератор Умник-2023» (Саратов, 2023), «Знания и научный прогресс: новые подходы и актуальные исследования» (Анапа, 2023).

Рекомендации по использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Результаты и выводы работы могут быть использованы: при разработке новых суперпластифицирующих и структурообразующих добавок для цементных систем и строительных смесей с управляемыми реологическими свойствами; при моделировании процессов стабилизации и структурообразования высококонцентрированных суспензий на основе цемента и кремнезёма; в учебном процессе при преподавании дисциплин «Коллоидная химия», «Поверхностные

явления и дисперсные системы» и «Химия строительных материалов»; в деятельности научно-исследовательских и проектных организаций при разработке рецептур композиционных материалов для аддитивных технологий и других областей строительной индустрии; при подготовке нормативных и методических документов, регламентирующих применение органоминеральных добавок в строительных материалах.

Замечания по содержанию и оформлению диссертационной работы

При рецензировании диссертации выявлены следующие недочеты и замечания:

1. Из аналитического обзора научной литературы недостаточно понятно, почему из многообразия современных добавок было выбрано именно сочетание добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и нано-SiO₂ для проведения экспериментальных исследований. При этом восприятие работы осложняет отсутствие факторного пространства теоретических и экспериментальных исследований. Например, на с. 46 указано, что пластифицирующую активность добавок оценивали по максимальному диаметру расплыва миниконуса при В/Ц равном 0,35 и концентрации вводимой добавки 0,2 % - 0,3 % по сухому веществу от массы цемента. Чем обусловлен выбор именно такого значения В/Ц и именно таких дозировок добавки для данных исследований?

2. На с. 42, с. 87 – 88 указано, что для синтеза частиц диоксида кремния использовали соляную кислоту и натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 2,6. Проводились ли исследования влияния вида прекурсоров на размер и агрегативную устойчивость частиц SiO₂, получаемых в данной работе? На с. 97 и 99 указано, что при исследовании процессов адсорбции индивидуальной добавки на частицах диоксида кремния (кремнезема и аэросила) готовили растворы индивидуальной добавки, значения концентраций которых составляли 0,0041 %, 0,0035 %, 0,0031 %, 0,0024 %, 0,0020 %, 0,0014 %, 0,0010 %, 0,0040 %, 0,0002 %, 0,0001%. Чем обусловлен выбор именно таких концентраций?

3. Автор выбирает известные модели для расчета тиксотропии и структурообразования минеральных суспензий в зависимости от нескольких ключевых факторов. При этом в работе не сформулирована рабочая гипотеза, и не понятно, можно ли вывести новую математическую модель, или новые функции и переменные для оценки энергетических переходов в процессе изменения агрегативной устойчивости коллоидных систем и факторов устойчивости. Как должна меняться константа Гамакера, имеющая практическое значение в коллоидной химии и в теории ДЛФО?

4. Графические данные не всегда приведены корректно. Например, на представленных в работе ИК-спектрах целесообразно было бы указать, каким именно структурным фрагментам соответствуют наблюдаемые пики. Это сделало

бы восприятие рисунков 3.4 и 4.19 более удобным. Не совсем понятно, почему кинетика набора прочности цементного камня (с. 133, рис. 5.6) представлена в виде двух графиков.

5. На с. 136 указано, что «В случае использования индивидуальной добавки и аэросила, время схватывания сокращается до 79 мин, в виду того, что аэросил способствует ускорению гидратации цемента на ранних сроках за счет увеличения площади взаимодействия между частицами и образования дополнительных гидратированных силикатов кальция (C-S-H)». Из текста диссертации не ясно, на основании каких данных сделан такой вывод. В работе не представлены результаты исследования кинетики гидратации цементных систем, не приводятся данные о фазовом составе эталонных цементных систем и цементных систем, модифицированных полученными добавками.

6. В подразделе диссертации 3.1. «Разработка автоматического устройства для синтеза» подробно расписаны стадии синтеза, но не раскрыты вопросы техники безопасности в технологии получения материалов и контроля в воздухе рабочей зоны фурфурола как экотоксиканта (фурфурол является токсичным и летучим веществом).

Отмеченные недостатки не снижают значимости представленных автором результатов и общей положительной оценки работы Старченко С.А.

Заключение

Диссертация Старченко Сергея Александровича на тему: «Разработка и коллоидно-химические свойства суперпластифицирующей и структурообразующей комплексной добавки на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и нано-SiO₂» является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей решение **актуальной научной задачи** по разработке, установлению особенностей синтеза и изучению коллоидно-химических свойств комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц диоксида кремния как суперпластифицирующей и структурообразующей добавки в высококонцентрированных минеральных суспензиях, имеющей существенную значимость для развития соответствующей отрасли науки – коллоидной химии дисперсных строительных материалов. Полученные в диссертации результаты, научные положения и сформулированные выводы обоснованы, достоверны, обладают новизной, имеют теоретическую и практическую значимость. Текст написан автором самостоятельно, грамотным техническим языком, графический материал выполнен на высоком уровне.

По актуальности затронутых вопросов, научной новизне и практической значимости, числу публикаций диссертация соответствует требованиям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней»

(Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Старченко Сергей Александрович**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на расширенном заседании кафедры химии и химической технологии материалов ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», протокол № 3 от «30» октября 2025 г.

Доктор технических наук по специальности 05.23.05 – Строительные материалы и изделия, доцент, профессор кафедры химии и химической технологии материалов ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Артамонова
Ольга Владимировна

Доктор химических наук по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Рудаков
Олег Борисович

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Адрес: 394006, Воронежская область, город Воронеж, улица 20-летия Октября, дом 84

Телефон: 8 (473)-271-76-17

E-mail: chemistry.kaf@cchgeu.ru

Сайт: <https://cchgeu.ru/>

