

ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата технических наук

Соколовского Павла Викторовича

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

Для отзыва были представлены:

- диссертационная работа, состоящая из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, содержащего 186 наименования, 4 приложений; объем работы 174 страницы с 11 таблицами и 57 рисунками;
- автореферат диссертации на 22 страницах.

Актуальность темы диссертационной работы

В диссертационной работе обоснована актуальность создания полифункциональной органоминеральной добавки для высококонцентрированных минеральных суспензий, в частности для требований строительной 3D-печати (необходимость тиксотропии, рост статического предела текучести, баланс между замедлением индукционного периода и ускорением последующего набора прочности). В современной практике строительных аддитивных технологий остаются нерешёнными проблемы совмещения пластифицирующих свойств и быстрого структурообразования – следовательно, тема диссертации актуальна и имеет высокую научную и прикладную значимость. Дополнительным аргументом является потребность в отечественных решениях (задача импортозамещения).

Общая характеристика работы

Во введении соискателем обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена степень разработанности данной темы, сформулированы цель и задачи работы, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология, методы и объекты исследования, определены положения, выносимые на защиту, показана достоверность результатов исследований, опытно-промышленная апробация результатов исследований.

В первой главе приведён обзор развития пластификаторов и комплексных добавок, обсуждены ключевые механизмы действия органических и минеральных компонентов (адсорбция, изменение ζ-потенциала, электро-

статические эффекты). Обоснован выбор флороглюцинфурфурольного олигомера (как органической пластифицирующей составляющей) и наночастиц SiO_2 (как неорганического зародышеобразующего компонента).

Во второй главе детализирован перечень используемых реактивов (флороглюцин, фурфурол, жидкое стекло и прочие) и оборудования. Перечислены методы: ИК- и УФ-спектроскопия, динамическое рассеяние света, лазерная дифракция, электрофорез (измерение ζ -потенциала), ротационная вискозиметрия (реология), СЭМ, РФА, пластометр Ребиндера, прибор Вика, гидравлический пресс и т.д.

В третьей главе проведён экспериментальный анализ синтеза: показано, что фурфурол взаимодействует со щелочным компонентом с образованием побочных продуктов (фуриловый спирт, Na-соль пироглизиновой кислоты), что приводит к снижению пластифицирующей активности. Автор выявил критические факторы: содержание Na-соли $>1\%$ и скорость внесения конденсирующего агента. Практическое решение – капельное (дозированное) введение фурфурола, что уменьшает образование побочных продуктов и повышает функциональную стабильность олигомера. Разработан автоматизированный аппарат StarXum 2.0 для синтеза, обеспечивающий высокую повторяемость параметров синтеза.

В четвертой главе изучены два метода получения наночастиц SiO_2 – щелочной и кислотный гидролиз раствора жидкого стекла; установлен оптимальный подход (кислотный гидролиз при соотношении жидкого стекла: $\text{HCl} - 2:1$ об/об даёт частицы <10 нм). Показано, что при введении олигомера ($0,2\%$ от массы SiO_2) абсолютное значение ζ -потенциала SiO_2 возрастает с -12 до -48 мВ, что повышает электростатическую стабилизацию и замедляет коагуляцию (частицы в органоминеральной комплексной добавке (ОМКД) примерно равны 7 нм после 3 сут созревания). Получены изотермы адсорбции: адсорбция олигомера на SiO_2 носит мономолекулярный характер и при насыщении формируется защитный мономолекулярный слой. Рассмотрены способы высушивания: вакуум при 40 °С приводит к укрупнению частиц (агломерации), а распыление при 60 °С обеспечивает обезвоживание без значительного роста частиц.

В пятой главе проведён комплекс реологических и технологических испытаний. Ключевые результаты следующие:

- 1) ОМКД снижает предельное динамическое напряжение сдвига цементной смеси на 88% по сравнению с контролем без добавки;
- 2) Пластическая вязкость при введении ОМКД составляет $0,9$ Па·с (в сравнении с $1,1$ Па·с для смеси с индивидуальной добавкой и аэросилом);

3) ОМКД повышает раннюю прочность цементного камня на 29%, марочную прочность – на 35% по сравнению с контролем; одновременно фиксируется возможность сокращения сроков схватывания (в работе приводятся данные о снижении общего времени схватывания в ряде режимов – см. замечания ниже по интерпретации);

4) ОМКД позволяет задать требуемую пластическую прочность до 0,07 МПа для аддитивных технологий.

Также приведены данные кинетики набора прочности в интервалах 1-7 и 7-28 сут, данные по пластической прочности в первые минуты/часы, таблицы со сроками начала и конца схватывания для различных систем (контроль, индивидуальная добавка, ОМКД, индивидуальная добавка с аэросилом).

В шестой главе разработан технологический регламент полупромышленного производства ОМКД, приведён материальный баланс и технико-экономическое обоснование масштабирования. Отмечено, что опытная партия получена на предприятии ЗАО «Осколцемент», имеется протокол о выпуске опытной партии, получен патент на изобретение РФ № 2806395.

В заключении представлены обобщенные выводы диссертационного исследования, рекомендации и перспективы дальнейших исследований.

Автореферат в полной мере отражает диссертационную работу.

Степень обоснованности научных положений,

выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научные положения и практические рекомендации обоснованы использованием комплекса современных физико-химических и коллоидно-химических методов исследования, включая методы УФ- и ИК-спектроскопии, дисперсионный анализ, электрокинетические измерения, адсорбционные исследования, реометрию, определение сроков схватывания, испытания пластической прочности, СЭМ/РФА, а также испытания прочности цементного камня. Логика постановки и проведения экспериментов последовательна и методически обоснована. Полученные результаты воспроизводимы, взаимно согласованы между собой и подтверждены статистической обработкой данных. Выводы о роли скорости внесения фурфурола, механизмах адсорбционной стабилизации частиц SiO₂ и влиянии органоминеральной комплексной добавки на реологические и прочностные характеристики систем корректно выведены из экспериментальных данных и аргументированы теоретически, исходя из классических коллоидно-химических представлений.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций заключается в следующем:

Автором установлен механизм снижения эффективности флороглюцинфурфуrolьных 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 пироглишевой кислоты). Определены критические факторы снижения пластифицирующей активности: содержание Na-соли пироглишевой 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 флороглюцинфурфуrolьного олигомера в составе комплексной добавки на электрокинетический потенциал микро- и наночастиц SiO_2 : 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 SiO_2 индивидуальной добавкой: показано, что при содержании флороглюцинфурфуrolьных 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.

Теоретическая и практическая значимость работы

Расширены теоретические представления о механизме синтеза добавок на основе флороглюцинфурфуrolьных олигомеров и механизме влияния побочных продуктов реакции конденсации флороглюцина и фурфурола на пластифицирующие свойства добавок. Определены критические факторы (скорость введения фурфурола, содержание Na-соли пироглишевой кислоты), снижающие эффективность олигомеров, минимизация которых в процессе синтеза обеспечила повышение стабильности добавки во времени.

Дополнены теоретические представления о процессах структурообразования в цементных смесях и установлены закономерности влияния комплексной органоминеральной добавки на основе флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц SiO_2 на реологические свойства высококонцен-

трированных суспензий, что позволяет оптимизировать процессы формирования структуры бетона на разных стадиях строительной печати.

Разработан автоматизированный аппарат StarXum 2.0, предназначенный 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 флороглюцинфурфуrolьного олигомера и наночастиц SiO_2 , заключающийся в контролируемом изменении скорости внесения конденсирующего агента и оптимизации процесса созревания частиц SiO_2 . Установлены температурно-временные условия $t=25\pm 5^\circ\text{C}$, $\tau=3$ сут, качественный и количественный состав компонентов органоминеральной добавки.

Разработана новая комплексная органоминеральная добавка содержащая флороглюцинфурфуrolьный 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°C , благодаря которому не происходит значительного роста частиц SiO_2 и не изменяется пластифицирующая способность и активность добавки.

Достоверность результатов подтверждается применением комплекса современных методов исследований, обеспечиваются проведением экспериментов в допустимых пределах точности, большим набором данных и воспроизводимостью результатов повторных измерений, строгостью и корректностью обработки результатов, промышленной апробацией, выпуском опытной партии.

Основные положения диссертационной работы обсуждались на международных и всероссийских конференциях и форумах. Результаты исследования представлены 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.

При ознакомлении с материалами диссертационной работы Старченко С.А. возникли следующие вопросы и замечания:

1. Как изменяется адсорбционное взаимодействие между флороглюцинфурфурольным олигомером и наночастицами SiO_2 при варьировании рН и ионной силы среды, и насколько это влияет на устойчивость дисперсий в системе «цемент – вода»?

2. Можно ли количественно охарактеризовать вклад электростатического и адсорбционного взаимодействия в формировании защитного слоя на частицах SiO_2 при введении флороглюцинфурфурольных олигомеров?

3. Насколько согласуются результаты, полученные расчётным путём по модели ДЛФО на системе «олигомеры – SiO_2 », для описания устойчивости систем «цементная суспензия – ОМКД», где присутствуют частицы различной морфологии и проводимости?

4. В работе описана функциональная стабильность добавки при определённых условиях, однако стоит расширить данные о сроках хранения высушенной ОМКД (после распылительной сушки) и о поведении при различной температуре/влажности в упаковке.

5. Автором разработано автоматизированное устройство StarXum 2.0. Было бы полезно привести основные технические характеристики (точность дозирования, диапазон скоростей ввода, контроль рН/температуры, масштаб от лаборатории до опытной серии) и краткое сопоставление с альтернативными решениями (если таковые имеются). Это добавит убедительности при обсуждении повторяемости синтеза.

6. Представляется целесообразным уточнить экологические аспекты разработки: насколько безопасны применяемые реагенты и побочные продукты синтеза, как оценивается экологическая безопасность технологического процесса и использование полученной добавки при масштабировании производства?

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на высокую положительную оценку представленной диссертационной работы. Диссертация написана автором самостоятельно, грамотным техническим языком, материал изложен в логической последовательности.

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

Диссертация **Старченко Сергея Александровича** является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, в которой содержится **решение научной задачи** по получению тиксотропных высококонцентрированных минеральных суспензий с возможностью управ-

ления процессами структурообразования для выполнения требований строительной аддитивной технологии путем разработки ОМКД на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и наночастиц SiO_2 , имеющей существенную значимость для развития соответствующей отрасли коллоидной химии – технические науки.

Учитывая актуальность исследуемых вопросов, научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов, считаю, что диссертационная работа на тему: «**Разработка и коллоидно-химические свойства суперпластифицирующей и структурообразующей комплексной добавки на основе флороглюцинфурфурольного олигомера и нано- SiO_2** » соответствует критериям (пп. 9-14) «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к работам 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.

Официальный оппонент:

Кандидат технических наук (специальность 02.00.11 – «Коллоидная химия»), старший научный сотрудник лаборатории экологических исследований и разработок ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук



Соколовский Павел Викторович
«5» ноября 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон: +79167343996

E-mail: levap90@list.ru

Личную подпись официального оппонента П.В. Соколовского заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец

