

**Отзыв  
официального оппонента Вакулина Александра Анатольевича  
на диссертацию Молокитиной Надежды Сергеевны  
“СТРОЕНИЕ И УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСИЙ ЛЬДА,  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫМ  
НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ”,**

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 25.00.08 – инженерная геология, мерзлотоведение и  
грунтоведение

**Актуальность темы** определяется необходимостью разработки новых дешевых материалов, обладающих малой теплопроводностью, для применения их в качестве теплоизоляционного покрытия в условиях холодного климата, характерного для большинства районов нашей страны. Так, площадь распространения многолетнемерзлых толщ горных пород составляет примерно 65 % площади России. Одним из таких перспективных материалов является искусственно созданный дисперсный лёд, стабилизированный гидрофобизированным нанокремнеземом. Исследование строения и устойчивости этого нового материала представляет большой интерес, например, для строительной отрасли. Актуальность выбранной темы подтверждается тем, что работа проводилась в соответствии с планами научных исследований ИКЗ СО РАН и на отдельных этапах была поддержана грантами РФФИ 07-05-00102-а, 10-05-00270-а, проект №12-08-31357) и СО РАН (интеграционные проекты №03-147, №09-62), Совета по грантам президента РФ грант НШ 558220125.

Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности 25.00.08 – инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение.

Таким образом актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

**Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.** Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель - изучение строения замороженной “сухой воды” и замороженных водных дисперсий поливинилового спирта, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом, а также определение их устойчивости к циклам оттаивания/замерзания воды. Здесь же приведены решаемые задачи, научная новизна, практическая значимость, защищаемые положения, степень достоверности и апробации результатов, сведения о публикациях по теме диссертации, личный вклад диссертанта, благодарности, а также информация о структуре и объеме диссертации.

*Первая глава* представляет собой обзор литературы из 109 источников, из них больше половины - англоязычной. В четырёх разделах данной главы достаточно подробно описаны теплоизоляционные материалы на основе дисперсного льда, указаны основные недостатки существующих материалов на основе искусственного льда: во-первых, изменение их свойств во времени по причине спекания частиц льда; во-вторых, потеря устойчивости и, как

следствие, разрушение этих материалов при межсезонном потеплении. Предложено применение в качестве теплоизоляционного материала в условиях холодного климата "сухой воды" - стабильной микрокапельной водной дисперсии, стабилизированной гидрофобизированным нанокремнеземом. При замерзании этой дисперсии образуется дисперсия льда, плотность которой в несколько раз ниже плотности монолитного льда.

Приведены сведения о методах получения и свойствах дисперсий жидкой воды, водных растворов, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом, а также соответствующих дисперсий льда.

Обсуждаются свойства поливинилового спирта и его применение для решения задач инженерной геокриологии. В конце первой главы сделаны выводы о том, что имеются предпосылки для разработки новых материалов на основе дисперсий льда, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом для защиты грунтов от промерзания и моделирования процессов образования/диссоциации газовых гидратов, при температурах ниже 273 К и четко обозначены вопросы, которые необходимо решить автору диссертации. В частности, до проведения диссертационных исследований: отсутствовали данные о строении дисперсий льда, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом, и факторах влияющих на формирование таких дисперсий; отсутствовали данные о пороговой температуре замерзания воды, температуре плавления льда в дисперсии "сухая вода", необходимые для разработки технологии получения дисперсного льда, замораживанием "сухой воды"; оставались не изученными факторы, влияющие на устойчивость водных дисперсий, стабилизированных гидрофобизированным нанокремнеземом, к процессам кристаллизации/плавления в них льда; оставались не изученными возможности использования ПВС для повышения устойчивости водных дисперсий, стабилизированных гидрофобизированным нанокренеземом, к циклам их замерзания/оттаивания.

Необходимость решения этих вопросов определила цель и задачи диссертации.

Следует отметить хорошее качество представленных авторских фотографий, иллюстрирующих обсуждаемые вопросы. Материалы этой главы вполне можно использовать в вузовском учебном процессе.

*Во второй главе*, состоящей из 4 разделов, названной несколько необычно для диссертаций: "Экспериментальная часть", содержится обоснование выбора объектов исследования, краткая характеристика используемых материалов, описание используемого оборудования и экспериментальных установок, а также методики анализа и обработки данных. Заслуживает всяческой похвалы полнота исследований: подробно описаны все компоненты экспериментальных установок, обсужден выбор каждого конкретного её узла, приведены результаты необходимых методических и тестовых измерений. Для изучения строения, образования и устойчивости дисперсий льда, стабилизированных гидрофобным аэросилом,

поливиниловым спиртом были привлечены дифференциальный термический анализ (ДТА), оптическая микроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Центральное место в диссертации занимает *третья глава*, состоящая из трех разделов. Ее название - «Результаты и их обсуждение», на мой взгляд, неудачно, оно более применимо для статьи, чем для диссертации. В главе содержится описание и анализ экспериментальных данных, полученных при изучении строения замороженной “сухой воды” и замороженных водных дисперсий поливинилового спирта, стабилизованных гидрофобным аэросилом; количественно определена их устойчивость к циклам замерзания/оттаивания воды. Проделаны обширные и исключительно интересные фундаментальные исследования влияния гидрофобного аэросила на образование льда в “сухой воде”. Экспериментально изучено формирование дисперсного льда, стабилизированного поливиниловым спиртом и гидрофобным аэросилом, влияние циклов замерзания/оттаивания на строение дисперсных водных систем, стабилизованных гидрофобным аэросилом.

Надежность результатов неоспорима, аккуратность в обработке результатов и их иллюстративном представлении выше всяких похвал. Результаты экспериментов оказались настолько интригующими, что потребовали для их объяснения привлечения разнообразных экспериментальных методик, в частности, оптическую микроскопию, ситовой анализ, ЯМР и ДТА.

Полученные результаты соответствуют поставленным в работе целям и задачам.

**Положения диссертационной работы являются достоверными и обоснованными** поскольку базируются на данных, полученных с использованием комплекса современных методов исследования строения и свойств дисперсных систем (ЯМР, ДТА, оптическая микроскопия).

Основные научные положения обоснованы путем прямых экспериментальных исследований, сравнением (где это возможно) своих результатов с результатами других авторов, повторяются в пределах сделанных оценок экспериментальных погрешностей и хорошо согласуются друг с другом. Основные выводы и рекомендации отражают результаты выполненных исследований.

**Основные положения диссертации являются новыми,** подтверждены двумя патентами РФ на изобретения, получены впервые, лично Н.С. Молокитиной. В частности, это относится к экспериментальному доказательству того, что гидрофобный аэросил в “сухой воде” инициирует нуклеацию льда; данным о характере влияния содержания гидрофобного аэросила в замороженной “сухой воде” на её консистенцию; установлению факта повышения устойчивости водных дисперсий, стабилизованных гидрофобным аэросилом, при замене воды на водный раствор поливинилового спирта.

## **Практическая значимость работы.**

Центр тяжести этой диссертации, несомненно, лежит в области чисто экспериментальных достижений. Разработан способ получения устойчивой к замерзанию/оттаиванию дисперсии, основанный на интенсивном перемешивании раствора поливинилового спирта в присутствии гидрофобного аэросила и способ диспергирования льда, приводящий к получению устойчивого высокодисперсного льда. Результаты исследований могут быть использованы при разработке технологий получения теплоизоляционных экранов и развитии газогидратных технологий, основанных на использовании высокодисперсного льда. Установленный эффект увеличения устойчивости дисперсий льда, стабилизованных гидрофобным аэросилом, к циклам оттаивания/замерзания при замене воды на водный раствор поливинилового спирта может быть применен для увеличения устойчивости теплоизоляционных материалов на основе дисперсного льда в условиях холодного климата.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Основные научные результаты диссертации **обсуждены** на семинарах, конференциях и **опубликованы** в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, внесенных в Перечень журналов и изданий, утвержденных Высшей аттестационной комиссией.

В целом диссертация является **завершенным** исследованием.

По тексту диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. На рис. 2.10 приведен образец снимка "сухой воды", выполненный с использованием микроскопа. Судя по тексту под рисунком, для определения среднего размера водных частиц из подобного снимка выбиралось не менее семи водных частиц. (Т.к. максимальное количество выбираемых частиц не указано, то можно понять, что обычно выбиралось семь частиц). На мой взгляд – это очень малая выборка. Во всяком случае, это требует более подробного обоснования.
2. Для характеристики скорости изменения процесса на рис.3.1 более наглядной представляется построение производных к кривым охлаждения "сухой" и объемной воды в окрестности обсуждаемых точек.
3. Имеет место некоторая небрежность в записи погрешностей (см., например, стр. 60 диссертации табл. 3.1, стр. 13 автореферата табл. 2). Далее, под табл. 2.4., стр. 53. написано, что относительная погрешность вычислений среднего радиуса водных частиц составила 20%. Из чего это следует?

4. Имеют место опечатки и стилистические ошибки как в тексте диссертации (стр. 5, 7, 40, 48, 65, 73, 78, 82), так и в автореферате. На рис. 3.1, стр. 58 нет цифр 1 и 2 у кривых, на которые имеются ссылки в тексте.
5. В работе не приведены параметры теплопроводности замороженной “сухой воды”.
6. Описание физико-химических свойств гидрофобного аэросила является недостаточно полным.

Указанные замечания ни в коей мере не снижают научной и практической ценности диссертационной работы Н.С. Молокитиной.

### **Заключение**

Обсуждаемая диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решены задачи, имеющие существенное значение для инженерной геологии и мерзлотоведения.

**Считаю, что диссертационная работа Н.С. Молокитиной “Строение и устойчивость дисперсий льда, стабилизованных гидрофобизированным нанокремнеземом” отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.08 – инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение.**

Официальный оппонент *А. Вакулин*. Вакулин Александр Анатольевич  
Доктор технических наук  
Прфессор кафедры «Механика многофазных систем»

ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет»

Юридический адрес: 625003 г. Тюмень, ул. Семакова, 10  
Почтовый адрес: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а  
Физико-технический институт, кафедра «Механики многофазных систем»  
Телефон: 8 (3452) 46-80-24

