

## ОТЗЫВ

официального оппонента  
на диссертационную работу

**Зин Мин Хтета**

на тему: "**Композиционные материалы на основе жидкостекольного связующего для теплоизоляции**",

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11. — технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Зин Мин Хтета посвящена созданию теплоизоляционных материалов на основе вспененного жидкого натрий-силикатного стекла и различных минеральных наполнителей. В работе представлены исследования, касающиеся различных физико-химических процессов, происходящих при получении высокопористых теплоизоляционных экологически безопасных материалов с использованием пенообразования в жидком натрий-силикатном стекле с помощью интенсивного перемешивания при добавлении ПАВ. В работе дана оценка влияния различных факторов на процесс пенообразования в суспензиях на основе жидкого натрий-силикатного стекла. Большая часть исследований была направлена на определение оптимального содержания компонентов в составе исходных сырьевых масс, предназначенных для получения теплоизоляционных материалов, содержащих легкие минеральные наполнители. При этом оптимизацию проводили в основном по двум факторам – прочности материала и его теплопроводности. Исследована возможность использования для создания теплоизоляционных изделий различных наполнителей и определены оптимальные составы и условия получения материалов с определенным комплексом механических и теплофизических свойств.

Многие отрасли промышленности и жизнеобеспечения испытывают потребность в экологически безопасных, негорючих и эффективных с точки зрения теплозащитных свойств материалах. Выбор теплоизоляционных материалов на основе минеральных вяжущих веществ и наполнителей, которые бы удовлетворяли этим требованиям, на современном рынке достаточно ограничен. В связи с этим цель и задачи диссертационной работы являются актуальными, а предложенные технологические приемы получения теплоизоляционных безобжиговых материалов, доступность исходных сырьевых компонентов смогут обеспечить их конкурентоспособность на рынке по величине себестоимости по сравнению с аналогами.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 39 таблиц, 51 рисунок. Список литературы включает 126 работ отечественных и зарубежных авторов.

**Научная новизна работы** состоит в том, что:

Установлена и количественно описана связь между составом натриевых жидких стекол и полимерной структурой кремнекислородных анионов, а также между средневзвешенной степенью полимеризации анионов и поверхностным натяжением раствора силиката натрия, которое играет ведущую роль при вспенивании вязущего.

Исследована возможность объемного отверждения натриевых жидких стекол с помощью различных отвердителей и выбран оптимальный отвердитель с точки зрения скоростей схватывания и твердения, формовочных свойств и прочности затвердевших пен.

Определены оптимальные пенообразователи и их концентрации, позволяющие получать устойчивые пены на основе промышленных жидких стекол, а также установлены зависимости коэффициента вспенивания от силикатного модуля и плотности жидкого стекла, его поверхностного натяжения и условий вспенивания.

Исследована возможность использования минеральных наполнителей различной плотности и морфологии в сочетании со вспененным жидкостекольным связующим для получения теплоизоляционных материалов и определены для каждого оптимальные области составов.

**Практическая значимость работы** состоит в создании серии пористых безобжиговых теплоизоляционных, не горючих, способных служить до 900<sup>o</sup>C, долговечных, коррозионно- и биостойких материалов на основе доступного минерального сырья. Автором предложены технологические параметры получения пористых материалов на основе сложной дисперсной системы газ/твердое, в котором неорганическая матрица также представляет собою композит «неорганическая кремнекислородная матрица/высокодисперсный наполнитель». При этом рассмотрено использование минерального наполнителя двух типов - с низкой плотностью и более высокоплотные, но отличающиеся игольчатым габитусом кристаллов. Автором предложены многокомпонентные композиции, в состав которых входят в заданном соотношении модификаторы жидкого стекла, которые при сохранении способности системы к пенообразованию позволяют повысить прочность материала без снижения его теплозащитных свойств. Подобные теплоизоляционные материалы являются востребованными не только в России, но и в странах с жарким климатом, к которым относится Республика Мьянма.



### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Технологические основы получения негорючих теплоизоляционных материалов на основе механически вспененного и химически отвержденного ЖС и различных наполнителей.
2. Математическое описание и анализ значимости факторов, влияющих на процесс механического вспенивания ЖС.
3. Области оптимальных составов сырьевых масс на основе легких и волокнистых наполнителей и способы вспенивания, обеспечивающих получение материалов с желаемым комплексом свойств.
4. Механические и теплозащитные характеристики готовых продуктов, а также особенности их микроструктуры.
5. Влияние добавок, модифицирующих жидкое стекло, на комплекс свойств теплоизоляционного материала.

Степень достоверности результатов обеспечивается использованием стандартных методик определения характеристик, использованием современных физико-химических методов исследований, воспроизводимостью результатов, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, применением статистических методов оценки погрешности при обработке экспериментальных данных.

### **Анализ диссертационной работы**

Во введении автор обосновывает цель и задачи работы, описывает научную новизну, теоретическую и практическую значимость диссертации, а также положения, выносимые на защиту.

**Первый раздел** диссертационной работы посвящен аналитическому обзору литературы и содержит 6 подраздела:

1. Общие сведения о теплоизоляционных материалах
2. Классификация теплоизоляционных материалов
3. Строение теплоизоляционных материалов
4. Легкие наполнители для теплоизоляционных материалов
5. Использование жидкого стекла в качестве минерального вяжущего
6. Теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла

**Во втором разделе** приведены характеристики используемых материалов, технологическая схема получения материалов, описаны методы их исследования. Были использованы термический анализ, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, методы определения модуля жидкого стекла, степени полимеризации его кремнекислородных

анионов, поверхностного натяжения методом сидячей капли, плотности и вязкости. Для наполнителей гранулометрический состав определяли методом ситового анализа, а удельную поверхность – по методу воздухопроводности. Описаны методы исследования свойств теплоизоляционных композиционных материалов – пористости, плотности, прочности при сжатии, водопоглощения.

**Третий раздел** диссертационной работы состоит из 4 глав и содержит результаты исследований и анализ полученных экспериментальных данных.

*В главе 3.1* приведены исследования по определению степени полимеризации кремнекислородных анионов использованных жидких стекол, отличающихся по величине силикатного модуля и содержанию силиката (плотности). Автором на основании экспериментальных данных подобраны оптимальные с технологической точки зрения вид и концентрация пенообразователя, а также вид отвердителя, обеспечивающего достаточно быстрое отверждение пены, но удобное для формования изделий. Также приведены результаты, устанавливающие связь между величиной поверхностного натяжения жидких стекол с их модулем, плотностью и концентрацией пенообразователя. Установлено, что получение устойчивых пен при механическом перемешивании в основном определяется концентрацией пенообразователя и плотностью жидкого стекла, которая при данном модуле определяется концентрацией силиката натрия в составе жидкого стекла.

*В главе 3.2* приведены результаты исследований теплоизоляционных материалов на основе вспененного натриевого жидкого стекла и легких минеральных наполнителей — трепела, вспученных перлита и вермикулита. Методология исследований заключалась в основном в варьировании модуля, плотности жидкого стекла и соотношения между ним и количеством наполнителя при разных коэффициентах вспенивания. Анализ полученных результатов по прочности и теплопроводности опирался на исследования по пористости материала и его микроструктуры.

Последовательно изучены составы на основе трепела, вспученных вермикулита и перлита. При этом изучены важнейшие свойства полученных образцов — прочность на сжатие, плотность, теплопроводность, пористость, микроструктура. Установлены закономерности изменения комплекса свойств в зависимости от качества жидкого стекла и состава композита.

Показано, что использование трепела позволяет получать материал с коэффициентом теплопроводности варьировался 0,085 — 0,27 Вт/м·°К и прочностью на сжатие 0,2 – 3,7МПа, а на изгиб 0,33 – 2,7Мпа и пористостью 78-88%. Использование вермикулита в качестве легкого наполнителя в сочетании со вспененным жидким стеклом при оптимизации состава и величины коэффициента вспенивания ( $K_v$ ) позволяет получать теплоизоляционные



материалы с приемлемым комплексом свойств: коэффициент теплопроводности  $0,1 \pm 0,01$  Вт/м  $\cdot$ °К при прочности от 1 до 1,4 МПа. Использование порошкообразного перлита в качестве легкого заполнителя, введенного во вспененное жидкое стекло, позволяет получать материал с коэффициентом теплопроводности от 0,10 до 0,13 Вт/м $\cdot$ К, при прочности около 0,3-0,5 Мпа, что при сопоставимых условиях соответствует значениям, полученным при использовании вермикулита. Разностью в дисперсности вермикулита и перлита автор объясняет то, что для вермикулита область оптимальных составов находится в пределах  $20 \pm 2\%$  наполнителя, а для намного более тонкого порошка перлита она лежит в пределах  $30 \pm 3\%$ .

**Глава 3.3** посвящена оптимизации составов исследованию свойств композитов на основе наполнителей с игольчатой формой кристаллов - волластонита природного происхождения и муллита, являющегося молотым отходом огнеупоров. Автор подчеркивает, что подобные материалы являются более плотными, однако при их тонком помоле волокнистые материалы способны обеспечить требуемые свойства.

Установлено, что использование волластонита в количестве от 15 до 40 % при дисперсность его частиц 10-30 мкм и коэффициенте вспенивания 3-4 позволяет получать теплоизоляционные материалы с широким спектром свойств, простирающихся от класса Б средней теплопроводности (0,06 до 0,115 Вт/м $\cdot$ °К) до класса В повышенной теплопроводности (от 0,115 до 0,175 Вт/м $\cdot$ °К) и по прочности в пределах от 0,1 до 6-8 Мпа. Увеличение доли волластонита сверх 40-45 % переводит материал уже в разряд облегченных строительных материалов. Поровая структура материала имеет сложный характер, сочетающий в себе макро-, микро- и субмикропористость, что обусловлено разными причинами их возникновения. Общая пористость в образцах с волластонитовым наполнителем для разных составов находится в пределах 75-95% при кажущейся плотности материала от 0,18 до 0,7 г/см<sup>3</sup>.

Использование отработанных муллитовых огнеупоров также вполне правомерно, однако по сочетанию свойств этот наполнитель уступает природному волластониту, но такое применение позволяет решить экологическую проблему утилизации этих отходов

**В главе 3.4** приведены результаты исследований теплоизоляционного материала на основе модифицированного органическими полимерами жидкого стекла. При этом ставилась задача повышения прочностных свойств связующего при снижении хрупкости материала. В качестве добавок к жидкому стеклу использовали эпоксидную смолу и кремнийорганическое соединение полиметилсилоксан. Установлено, что добавление в раствор жидкого стекла полисилоксанов позволяет на порядок повысить прочностные характеристики за счет предотвращения появления усадочных трещин, возникающих при

твердении силикатной составляющей. Повышение прочностных характеристик автор объясняет образованием в составе силикатной матрицы органических полимеров в виде спутанных волокон, образующих войлокообразные структуры, которые препятствуют образованию микротрещин при высыхании геля кремневой кислоты, что, в частности, проявляется в том, что при твердении материала не наблюдается спадов прочности. Сравнивая эффективность модифицирующих добавок эпоксидной смолы и кремнийорганического соединения, можно сказать, что упрочняющий эффект ПМС-50 даже при малых концентраций 1-1,5% выше, чем у ЭДП-20 при ее 10%-ном содержании в жидком стекле. Прочность материала при 10% добавок на волластоните для ЭДП-20 составила 6 МПа в то время, как ПМС-50 обеспечивает прочность при сжатии 19 МПа. В случае применения перлита 10% содержание и того и другого модификатора одинаковым образом повышают прочность до 1,2-1,4 МПа.

**В выводах по диссертации** обобщены результаты исследований, приведенные в работе:

1. Предложенная технологическая схема, включающая механическое вспенивание жидкого стекла с применением пенообразователя, его объемное отверждение, позволяет получать на основе различных наполнителей как теплоизоляционные, так и теплоизоляционно-конструкционные материалы.
2. Установлено, что оптимальным с точки зрения сроков схватывания и твердения, литьевых свойств масс и прочности является отвердитель  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Эффективность вспенивания и структура пены зависят количества пенообразователя, состава жидкого стекла, определяющего его анионную структуру и свойства.
3. Определена зависимость величины поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) от модуля жидкого стекла, его плотности и средневзвешенной степени полимеризации кремнекислородного аниона ( $N_{\text{ср}}$ ). Установлено, что  $N_{\text{ср}}$  возрастает с увеличением модуля жидкого стекла, но в большей степени с ростом его плотности. Влияние  $N_{\text{ср}}$  на  $\sigma$  становится значимым лишь при увеличении доли полимерной фракции до 70% и выше.
4. Установлены зависимости величин поверхностного натяжения  $\sigma$  и коэффициента вспенивания  $K_v$  от состава жидкого стекла и концентрации пенообразователя ( $C_{\text{по}}$ ). На основе метода математического анализа определено, что вспенивание в основном определяется концентрацией пенообразователя  $C_{\text{по}}$  и плотностью жидкого стекла, при этом модуль в диапазоне его значений от 2,3-3,0 существенного влияния на вспенивание не оказывает.
5. Установлено, что величины плотности должны быть оптимальными в пределах 1,35-1,40 г/см<sup>3</sup>. При более низких значениях этой характеристики при взбивании пена получается



крупнопористой, неустойчивой и обладает невысокой несущей способностью, при более высоких значениях пенообразование затруднено. Оптимальной концентрацией пенообразователя ПБ-Люкс является 4-6% от массы жидкого стекла, оптимальный коэффициент вспенивания — 4-5.

6. Использование в качестве наполнителя трепела позволяет получать широкий спектр материалов с плотностью  $0,31 - 1,3 \text{ г/см}^3$  и прочностью на сжатие  $0,2 - 3,7 \text{ МПа}$ , на изгиб  $0,33 - 2,7 \text{ МПа}$  при коэффициенте теплопроводности  $0,27 - 0,085 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ . Свойства материала существенно зависят от плотности жидкого стекла.

7. Использование в качестве легкого наполнителя вермикулита в сочетании со вспененным жидким стеклом позволяет получать материалы, свойства которых для разных значений коэффициента вспенивания  $K_v$  зависят в основном от плотности жидкого стекла и его модуля. Материал с одинаковым значением  $\lambda=0,11-0,15 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  может быть получен на основе жидкого стекла с  $M= 2,3$  и  $2,9$  при сопоставимой плотности. Оптимальным в первом случае является состав, содержащий  $20\pm 2\%$  вермикулита, который при  $K_v=5$  обеспечивает прочность  $0,85 \text{ МПа}$ , а во втором — при  $K_v=2$  и содержании вермикулита  $27\pm 2\%$  достигается прочность  $1,2-1,4 \text{ МПа}$ .

8. Использование порошкообразного перлита в качестве легкого наполнителя, позволяет получать материал  $\lambda=0,10 - 0,13 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ . Влияние модуля, плотности жидкого стекла и коэффициента вспенивания  $K_v$ , полученные на образцах с вермикулитом, можно распространить и на композиции с перлитом. Оптимальный состав на основе перлита содержит  $30\pm 3\%$  этого наполнителя, который обеспечивает прочность к 14 суткам твердения  $0,8-1,2 \text{ МПа}$ . Однако к 28 суткам прочность снижается до  $0,3 \text{ МПа}$ , что связано с образованием микротрещин матрицы кремнегеля. Это явление наблюдается и для составов на других легких пористых наполнителях.

9. Использование в качестве наполнителя волластонита в количестве от 15 до 40 % позволяет получать теплоизоляционные материалы с широким спектром свойств, от класса Б средней теплопроводности ( $0,06$  до  $0,115 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ) до класса В повышенной теплопроводности (от  $0,115$  до  $0,175 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ) и по прочности в пределах от  $0,1$  до  $6-8 \text{ МПа}$  при  $K_v=3-4$  и плотности ЖС  $1,35-1,45 \text{ г/см}^3$ .

10. Использование отходов муллитовых огнеупоров также позволяет получать более прочный материал, однако по сочетанию свойств этот наполнитель уступает природному волластониту, но такое применение позволяет решить экологическую проблему утилизации этих отходов, однако необходимо учесть, что такой материал очень трудно измельчается.

11. Модифицирование жидких стекол органическими полимерными добавками является эффективным способом упрочнения теплоизоляционных материалов на основе вспененного

жидкого стекла и препятствует спадам прочности за счет образования в составе силикатной матрицы полимеров в виде спутанных волокон, которые препятствуют образованию микротрещин при высыхании геля кремневой кислоты. Наиболее эффективной добавкой является полиметилсилкоксан марки ПМС-50 в количестве 1-1.5%.

### **Замечания по работе**

1. В работе указано, что в качестве пенообразователей в работе были использованы следующие композиции пенообразователей: «Пионер-118», «ПБ-2000» и «ПБ-Люкс». Для основной серии экспериментов был выбран «ПБ-Люкс». Что особенного в составе данной добавки, определяющей ее преимущество перед другими, рассмотренными в работе? В чем состоит особенность взаимодействия добавки с компонентом (жидким стеклом) формирующим матрицу композита, представляющего собой сложную дисперсную систему «(газообразное + твердое) в твердом»? Кто является производителем данной порообразующей добавки? Если разработанный материал предполагается использовать на Родине соискателя, открывает ли его работа возможности расширения рынков для производителя добавки?

2. Рис. 2.3. Принципиальная схема приготовления образцов теплоизоляционного материала. Стадия в технологической схеме обозначена как «Выдержка изделий в течение суток при температуре 20-30 градусов, после чего происходит извлечение изделий (образцов) из формы» в общем-то, по сути, включает в себя 2 стадии и это могло быть отражено в схеме. Требуется уточнение относительно того, чем температура 20-30°C, указанная для этой стадии отличается от комнатной температуры следующей стадии, которая обозначена как «Твердение образцов при комнатной температуре». Мне представляется необходимым все-таки разделять смысл названия стадий и физико-химических процессов, протекающих на рассматриваемых стадиях.

3. Предложения, в которых комментируется схема получения образцов/изделий, звучат не однозначно. «Она (схема) предполагает дозирование...». А в следующем предложении «Затем эта масса взбивалась...» Возможно, пропущено предложение при описании методики, что может быть расценено как не критичное недоразумение, поскольку в целом схема и комментарии к ней дают представление о том, как материал может быть получен.

4. С чем был связан выбор минеральных наполнителей, использованных в работе при создании новых теплоизоляционных материалов.

Указанные замечания не ставят под сомнение научную новизну работы и её практическую значимость, равно как не касаются оригинальности полученных результатов.



## Заключение

Диссертация Зин Мин Хтета на тему: «Композиционные материалы на основе жидкостекольного связующего для теплоизоляции» является самостоятельно выполненной, оригинальной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой представлены результаты научных исследований, на основе которых предложена технология новых теплоизоляционных материалов, которые могут быть использованы в тех отраслях экономики РФ и Республики Мьянма, в которых актуальными являются вопросы энергосбережения.

Тематика работы, её содержание, а также содержание публикаций автора соответствуют паспорту специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Учитывая актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, следует считать, что диссертация на тему: «Композиционные материалы на основе жидкостекольного связующего для теплоизоляции» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.13 в редакции от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020) с учетом соответствия паспортам специальностей, а ее автор, Зин Мин Хтет, заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент

**Татьяна Викторовна Сафронова**

кандидат технических наук по специальности 05.17.11 –

Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов;

доцент, старший научный сотрудник

кафедры неорганической химии

химического факультета

ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 3

Тел.: +7(495)9395245

E-mail: [safronova@inorg.chem.msu.ru](mailto:safronova@inorg.chem.msu.ru)

Т.В. Сафронова

Подпись Татьяны Викторовны Сафроновой удостоверяю

Декан химического факультета

ФГБОУ ВПО МГУ имени М.В. Ломоносова,

Член-корреспондент РАН

С.Н. Калмыков

