

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н.
Ульянова»,
доктор экономических наук,
профессор



Кадышев Е.Н.

30» 04 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова» на диссертационную работу Нцуму Рют Шельтон на тему «Эпоксидные композиции с синтетическим диоксидом и наполнителями, полученными на основе рисовой и гречневой шелухи», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

1. Актуальность диссертационной работы.

Диоксид кремния, кальций и магниевые силикаты являются эффективными наполнителями полимерных материалов, в том числе, и на основе эпоксидной смолы. Для их получения перспективно использовать растительные продукты, особенно отходы сельского хозяйства, к которым относятся рисовая и гречневая шелуха. Вопросам рационального использования отхода рисового производства посвящено большое количество работ отечественных и зарубежных исследователей, что однозначно указывает на важность этой задачи. В тоже время, данные о способах утилизации гречневой шелухи крайне ограничены, несмотря на большую распространенность этой культуры в нашей стране. Поэтому, комплексные исследования, направленные на оптимизацию составов и технологии получения

наполнителей на основе отходов производства риса и гречихи являются актуальными.

Рисовая шелуха, как источник активного, аморфного диоксида кремния, перспективна для синтеза диопсида, однако посвященные этой теме работы практически отсутствуют. Исследования в качестве наполнителей эпоксидных материалов продуктов переработки гречневой шелухи имеют, кроме практического, и научный интерес, так как они содержат значительные количества оксидов калия, данные о применении которых в рецептуре эпоксидных композиций в русскоязычной литературе не встречаются.

В связи с этим диссертационная работа Нцуму Рют Шельтон, в которой представлены результаты исследований по разработке оптимальных составов и технологии получения наполненных диопсидом и продуктами переработки рисовой и гречневой шелухи эпоксидных материалов с высокой твердостью, износостойкостью, адгезионными характеристиками, низким коэффициентом трения, повышенной термической и химической стойкостью является актуальной и представляет научный и практический интерес.

2. Новизна исследования и полученных результатов заключается в следующем:

- *показана* эффективность использования рисовой и гречневой шелухи как сырья для получения наполнителей и оптимизированы их фазовый состав и пористость;

- *изучены* свойства синтетического диопсида на основе золы рисовой шелухи, в сравнении с природным кальций магниевым силикатом, и установлена перспективность использования его в качестве наполнителя эпоксидных полимеров;

- *исследованы* эксплуатационные и технологические свойства и устойчивость к действию химических агрессивных сред и климатических факторов эпоксидных композиций, наполненных силикатами;

- *оценена* возможность биodeградации силикатных наполнителей и содержащих их эпоксидных материалов под действием микроорганизмов почвы.

3. Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов.

Научная значимость полученных результатов заключается в том, что:

- установлены зависимости фазового и гранулометрического состава и пористости структуры продуктов переработки рисовой шелухи и соломы от способа их получения, и закономерности влияния этих показателей на модифицирующее действие в эпоксидных материалах, заключающиеся в том, что более эффективными являются силикаты, полученные карбонизацией рисовой шелухи при 500°C, без использования химических добавок, которые содержат как аморфную, так и кристаллическую фазы, имеют оптимальный общий объем и удельную поверхность пор и размер частиц, а также более равномерное распределение их по размерам;

- показана эффективность наполнения эпоксидных композиций диоксидом, которая связана с высоким содержанием в его элементе составе магния, небольшим диаметром частиц и равномерным распределением их по размерам, что увеличивает степень взаимодействия на границе раздела фаз;

- обнаружено, что зола гречневой шелухи является менее перспективным наполнителем эпоксидных материалов, по сравнению с полученными по оптимальной технологии продуктами переработки отходов риса, вследствие ее кристаллической структуры, относительно высокого содержания в элементном составе калия и меньшей концентрации кремния, большего размера частиц и более высокого количества остаточной органической фазы.

Практическая ценность работы заключается в том, что:

- предложены эффективные методы получения силикатных наполнителей на основе рисовой шелухи;

- предложены износостойкие эпоксидные материалы, с высокой твердостью и адгезионной прочностью и низким коэффициентом трения,

высокой термической и химической стойкостью, наполненные синтетическим диопсидом.

Разработанные автором материалы успешно апробированы в качестве антифрикционных покрытий подшипников и клеевых композиций.

4. Оценка содержания диссертации.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитированной литературы (147 наименований). Материалы диссертации изложены на 137 страницах машинописного текста, включают 65 рисунков и 27 таблиц.

Во *введении* показана актуальность и степень разработанности выбранной темы диссертации; сформулированы цель и задачи работы; обозначены объекты, методы исследования; отмечены соответствие представленной работы паспорту специальности 2.6.11; достоверность полученных результатов; представлены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, а также основные положения, выносимые на защиту; охарактеризован личный вклад автора и его публикационная активность.

В *главе 1* представлен обзор научной литературы по теме диссертационной работы. В нем обоснована целесообразность использования отходов производства риса и гречихи для получения наполнителей эпоксидных полимеров, а также применения производных рисовой и гречневой шелухи и кальций магниевых силикатов в рецептуре полимерных материалов. Проведенный информационный анализ позволил автору обосновать актуальность исследования состава и свойств продуктов, получаемых различными методами из отходов рисового и гречневого производства, а также диопсид содержащих наполнителей на основе рисовой шелухи и изучение эффективности применения этих добавок в рецептуре эпоксидных композиций.

В *главе 2* приведены объекты перечислены объекты и методы исследования, дано описание исходных компонентов. Использование

комплекса современных методов для исследования состава и свойств силикатных наполнителей и изучения технологических и эксплуатационных характеристик наполненных ими эпоксидных материалов обеспечивает **достоверность** экспериментальных данных, полученных в диссертационной работе. В ходе проведения исследований автором использованы современные методы исследования, такие как: метод рентгенофлуоресцентного (РФА) и рентгенографического количественного (РКФА) анализа, ртутной порометрии и газопоглощения, лазерной дифракции, дифференциально-термического анализа, растровой электронной микроскопии и др. Применены стандартные методы определения и ГОСТированные методики изучения физико-механических характеристик исследованных материалов.

В *3 главе* дается описание состава, структуры и свойств наполнителей, получаемых на основе отходов рисового и гречневого производства, представлены эксплуатационные характеристики наполненных ими эпоксидных материалов. Исследования автора показали, что зола из шелухи риса, выращиваемого в Конго, является полностью кристаллической, в отличие от наполнителей, полученных из шелухи риса, выращиваемого в России, которые или являются полностью аморфными, или содержат небольшое количество кристаллической фазы. Кроме того, они имеют более пористую структуру.

Модификация эпоксидных композиций продуктами переработки рисовой шелухи и соломы, независимо от способа их получения, обуславливает заметное снижение износа, улучшение антифрикционных свойств и рост адгезии к стали. Автором показано, что все исследованные силикатные наполнители ускоряют процесс отверждения эпоксидных смол аминофенолом, на что указывает снижение жизнеспособности наполненных композиций. Наиболее перспективным наполнителем эпоксидных полимеров является зола рисовой шелухи, полученная при 500°C, применение которой обуславливает большой рост эксплуатационных характеристик материалов, не требует

использования растворов кислот и щелочей, и кроме того, меньше по длительности процесса и его энерго- и трудоемкости.

Большой модифицирующий эффект обеспечивает зола гречневой шелухи, полученная при 800°C. В тоже время он существенно меньше, по сравнению с золой рисовой шелухи, что связано с тем, что средний размер частиц золы гречневой шелухи, как и остаточное содержание у нее органической фазы, не зависимо от температуры термообработки, примерно на порядок больше, чем у продуктов переработки отходов производства рисовой крупы. Кроме того, как установил автор, зола гречневой шелухи содержит меньше диоксида кремния и больше производных калия.

В 4 главе представлены результаты исследования фазового состава и свойств диопсида, синтезированного твердофазным методом на основе золы рисовой шелухи и доломита, в сравнении с природным диопсид содержащим минералом, и эксплуатационные свойства наполненных ими эпоксидных композиций. Автором показано, на основе данных рентгеноструктурного фазового анализа, что в природном минерале содержание диопсида на порядок ниже, чем в синтезированном на основе золы рисовой шелухи. В его составе преобладают карбонаты (доломит и кальцит). Установлено, что с ростом концентрации исследованных кальций магниевых силикатов имеет место закономерное снижение коэффициента трения эпоксидных композиций, рост износостойкости и значительное повышение твердости, прочности на изгиб и адгезии к стали. Синтетический диопсид обеспечивает большой модифицирующий эффект, по сравнению с природным минералом, что связано с большим содержанием у него целевого компонента. Более эффективным наполнителем является синтетический диопсид содержащий наполнитель, полученный при содержании компонентов в исходной шихте: доломит - 57, зола рисовой шелухи - 38 и борная кислота - 5 мас.%. Снижение коэффициента трения эпоксидных покрытий при наполнении их диопсидом связано с ростом износостойкости и твердости. Свой вклад вносят также оксиды магния, образующие металлические мостики, отводящие тепло в процессе работы

металлополимерных подшипниковых пар трения. Таким образом, автором обоснована высокая эффективность наполнения эпоксидных полимеров как синтетическим, так и природным диопсидом, которые могут быть основой клеевых составов и износостойких антифрикционных покрытий.

Пятая глава посвящена изучению устойчивости наполненных эпоксидных композиций к действию различных агрессивных сред, климатических факторов, повышенных температур, бактерий и мицелиальных грибов. Исследования методом дифференциально-термического анализа показали, что при повышении температуры получения золы рисовой шелухи термостойкость ее закономерно увеличивается из-за уменьшения пористости и содержания органической фазы. В тоже время, производные рисовой и гречневой шелухи как наполнители мало эффективны для повышения термостойкости эпоксидных материалов. Природный, также как и синтетический диопсид заметно повышают температуры начала и 50% потери массы эпоксидных композиций. При этом, с точки зрения эффективности эксплуатации при высоких температурах, из всех исследованных автором наполнителей, более эффективно использовать синтетический диопсид, который способствует частичному ингибированию процессов термической деструкции эпоксидных полимеров. Химическая стойкость наполненных эпоксидных материалов в традиционных агрессивных средах несколько растет по сравнению с базовым составом, при применении гречневой шелухи и ее золы. Менее перспективны, с точки зрения химической стойкости, наполненные производными рисовой шелухи. Автор справедливо отмечает, что существенный вклад в набухание наполненных эпоксидных материалов вносит размер пор и содержание органической составляющей у применяемого силиката. Использование в качестве наполнителя золы рисовой шелухи, полученной при 500⁰С, обуславливает большую химическую стойкость эпоксидных материалов, чем наполнение золой шелухи гречихи, что показано существенно большей степенью поперечного сшивания наполненных эпоксидных материалов. Указано, что свой вклад вносит и большая доля в

составе производных гречневой шелухи калийсодержащих компонентов, в частности, хорошо растворимого в воде карбоната калия.

Гидрофильность поверхности наполненных материалов вносит, как известно, существенный вклад в их химическую стойкость. Полученные в работе методом лежащей капли значения краевых углов смачивания поверхности свидетельствуют о закономерном снижении этих показателей при наполнении рисовой и гречневой шелухой и золой последней, и росте этих значений при применении золы рисовой шелухи, полученной при 500°C. Это способствует росту химической стойкости наполненных материалов на основе золы рисовой шелухи, полученной при 500°C.

Синтетический и природный диопсид обеспечивают большую химическую стойкость наполненных ими эпоксидных композиций, по сравнению с силикатными наполнителями на основе отходов переработки риса и гречихи. Автор связывает это с наличием органической фазы в составе наполнителей, полученных из растительного сырья. Следовательно, кальций магниевые силикаты более перспективны для применения в составе эпоксидных антикоррозионных материалов, подвергающихся агрессивным воздействиям. Изучение в работе старения наполненных диопсидом эпоксидных покрытий под действием климатических факторов показало, что они являются достаточно устойчивыми к ультрафиолетовому облучению.

После окончания срока службы, полимерные изделия попадают на свалки и часто засыпаются землей для ускорения процесса гниения. Поэтому автор изучал влияние наполнителей на процессы биодеструкции наполненных ими эпоксидных материалов под действием микроорганизмов почвы. В работе показано, что эпоксидиановая смола, как и аминный отвердитель, не используются в качестве субстрата микроорганизмами почвы. В тоже время, имеет место увеличение дыхательной активности почвенного микробиоценоза при применении рисовой и гречневой шелухи и синтетического диопсида. Диопсид содержащие наполнители, как синтетический, так и природный, стимулируют процессы почвенного дыхания, о чем свидетельствует повышение

концентрации углекислого газа при внесении их в почву. Однако, этот эффект существенно меньше, по сравнению продуктами переработки отходов исследуемых автором зерновых культур. Исследованные в работе силикатные наполнители увеличивают также биоразложение эпоксидных композиций в почве. Таким образом, для утилизации отходов изделий из эпоксидных материалов, после окончания срока их эксплуатации, исследованные в работе наполнители являются перспективными. Наполнение диоксидом способствует также повышению интенсивности развития спор плесневых грибов на поверхности полимерного материала, то есть увеличивает биодegradацию под действием мицелиальных грибов.

В *Заключении* диссертации сформулированы основные выводы, обобщающие результаты проведенного исследования. Указаны перспективы развития данного направления исследования.

Таким образом, диссертационная работа Нцуму Рют Шельтон выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне и представляет собой целенаправленное и законченное исследование.

5. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений. Достоверность полученных результатов подтверждается данными современных методов исследования, таких как метод рентгенофлуоресцентного (РФА) и рентгенографического количественного (РКФА) анализа, ртутной порометрии и газопоглощения, лазерной дифракции, дифференциально-термического анализа, растровой электронной микроскопии и др. Сформулированные в работе выводы соответствуют полученным результатам. Научная обоснованность результатов диссертации обеспечена соотнесением полученных экспериментальных результатов с данными, опубликованными в открытой печати, разносторонностью и обширностью экспериментального исследования.

6. Замечания и вопросы по диссертационной работе.

1. Хотелось бы иметь более полную информацию об устойчивости разработанных материалов не только к ультрафиолетовому облучению, но и к другим важным климатическим факторам.

2. Из текста работы не совсем понятно, с чем связан рост адгезии при наполнении эпоксидных композиций продуктами переработки отходов рисового и гречишного производства.

3. В работе не указано, чем вызваны значительные отличия фазового состава и свойств золы шелухи риса из России и Конго.

4. В работе имеются опечатки, не корректно оформленные ссылки на литературные источники.

Указанные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от работы.

7. **Автореферат** и научные публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

8. **Полученные в диссертации новые экспериментальные данные представлены в 17 научных публикациях**, в том числе в 7 статьях, из них 6, входящие в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ (К2) для размещения материалов диссертаций, 1 статья, индексируемых в международной системе Scopus (Q2), 10 тезисах докладов международных, всероссийских и региональных конференций.

9. **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным в Положении о порядке присуждении ученых степеней.**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов по пунктам 2 и 6. Диссертация Нцуму Рют Шельтон является научно-квалификационной работой, в которой изложены **новые научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны**, а именно использование в качестве наполнителей эпоксидных композиций синтетического диоксида, полученного

на основе рисовой и гречневой шелухи. По своей актуальности, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа **соответствует требованиям** п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а её автор, Нцуму Рют Шельтон, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений (протокол № 12 от «08» апреля 2025 года).

Отзыв составили:

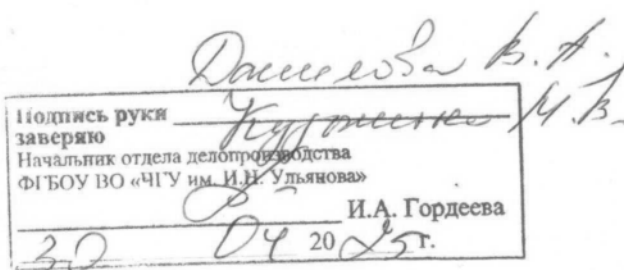
Доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, кандидат химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент

Доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений, кандидат химических наук (05.17.06 – Технология переработки полимеров и композитов), доцент



Данилов Владимир Александрович

Кузьмин Михаил Владимирович



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», 428015, Чувашская Республика, г. Чебоксары, Московский пр-т, д. 15. Тел.: +7 (8352) 58-30-36, факс: +7 (8352) 45-02-79, e-mail: office@chuvsu.ru; Web-сайт: www.chuvsu.ru

Вход. № 05-8401
« 6 » 05 / 2025 г.
подпись