

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Нцуму Рют Шельтона на тему: «Эпоксидные композиции с синтетическим диопсидом 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

Актуальность темы исследования.

Одними из наиболее востребованных современной отечественной экономикой полимерных композиционных материалов являются композиты на основе эпоксидных связующих, для расширения областей применения которых проводятся систематические исследования по разработке эффективных дисперсных наполнителей на основе вторичных сырьевых ресурсов. В этом плане для получения кремний оксид- и диопсид содержащих наполнителей особый интерес представляют продукты переработки сельскохозяйственных растительных отходов, в значительной степени удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к прекурсорам по содержанию минеральных компонентов, стоимости сырья, его многотоннажности и возможности решения экологических задач.

В связи с этим, диссертационная работа Нцуму Р.Ш., целью которой является разработка эпоксидных композиционных материалов с использованием наполнителей на основе рисовой и гречневой шелухи, обеспечивающих повышение их эксплуатационных свойств в сочетании с биodeградебельностью, является **актуальной научно-практической задачей.**

Работа Нцуму Р. Ш. выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка используемой литературы и 4-х приложений. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, включает 27 таблиц, 65 рисунков, список литературы, состоящий из 147 наименований.

Во введении обоснованы актуальность и степень разработанности темы диссертационной работы, представлены её цель и задачи, научная новизна и практическая значимость, методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, отмечено соответствие диссертации паспорту научной специальности. В вводной части работы обоснована также

достоверность полученных результатов и представлены сведения об их апробации на Международных и Всероссийских конференциях и в научных публикациях, отмечен личный вклад автора и приведены сведения о структуре и объеме работы.

В литературном обзоре диссертационной работы Нцуму Р. Ш. показаны перспективы применения в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов продуктов переработки отходов производства риса и гречихи, обеспечивающих улучшение их эксплуатационных свойств и повышающих экономическую эффективность производства в результате использования возобновляемого растительного сырья. Из анализа литературы следует, что к числу перспективных наполнителей относятся и диоксиды содержащие наполнители, вопросы применения которых являются актуальными и требуют дальнейших исследований.

Методический раздел диссертации содержит характеристику объектов исследований, методики определения свойств наполнителей, применяемые в работе методы изучения сорбционных и адгезионных характеристик дисперсных наполнителей, а также методики определения твердости, износостойкости, коэффициента трения и термо-, хемо-, атмосферо- и биостойкости наполненных эпоксидных материалов. Следует отметить, что использование при выполнении экспериментов широкого спектра современных инструментальных методов: рентгенофлуоресцентного и рентгенографического количественного анализа, электронной микроскопии, ртутной порометрии и газопоглощения, дифференциально-термического анализа, а также ГОСТированных методик проведения испытаний позволяет сделать **вывод о достоверности представленных соискателем экспериментальных данных.**

В исследовательской части диссертации Нцуму Р.Ш. представлены и обсуждены результаты сравнительного анализа свойств шелухи риса, произрастающего в РФ и Конго, а также полученной на их основе золы и силикатов. Соискателем впервые определен элементный и фазовый состав и характеристики пористости, маслоёмкость и рН водной вытяжки, а также гранулометрический состав и структурные особенности рисовой шелухи зерновой культуры Республики Конго. Проведенный анализ результатов эксперимента показал, что в составе исследуемой золы рисовой шелухи отсутствует рентгеноаморфная фаза в отличие от ЗРШР и диоксидов кремния, полученных с применением химических обработок. Оценка эффективности их применения в качестве наполнителей показала, что введение 10 мас.ч как ЗРШР, так и ЗРШК обеспечивает повышение твердости, износостойкости и антифрикционных свойств эпоксидных композитов в большей степени, чем промышленный Аэросил 300.

Учитывая, что по получению, переработке и применению отходов гречневой крупы при создании эпоксидных композитов имеются ограниченные литературные данные, соискатель проводит комплексную оценку состава и свойств золы гречневой шелухи как наполнителя в сравнении ЗРШ. Анализ результатов эксперимента свидетельствует о том, что основными элементами ЗГШ, полученной при разных температурах, являются калий (61-67%), кальций (19-20%), магний (11,5-9,6 %), в то время как содержание оксида кремния составляет 1,8-2,1%. В отличие от золы рисовой шелухи наполнитель на основе отходов гречихи характеризуется меньшей маслосемкостью, удельной поверхностью и малым размером пор, значительно большей долей органической фазы, полидисперсностью и большим размером частиц, однако, с увеличением температурного режима получения ЗГШ значения исследуемых показателей изменяются в сторону повышения его свойств как наполнителя. Аналогичное влияние повышение температур обработки гречневой шелухи оказывает и на технологические свойства (жизнеспособность и вязкость) эпоксидных композиций. Следствием этого являются результаты сравнительного анализа эксплуатационных свойств эпоксидных композитов, наполненных 10 мас.ч золы гречневой шелухи : с ростом температуры её сжигания закономерно снижается износ и коэффициент статического трения композиционного материала, повышается содержание гель-фракций, прочность при отрыве и твердость. С учетом полученных данных, для дальнейших исследований соискателем обосновано выбран в качестве наполнителя эпоксидных композиций ЗГШ₈₀₀.

К числу исследуемых дисперсных наполнителей представленной к защите работы относится и синтетический диопсид, полученный на основе золы рисовой шелухи и доломита методом твердофазного синтеза. Соискателем впервые проведен анализ состава и свойств синтетического диопсида в сравнении с природным, который подтвердил высокое (98%) содержание диопсида в синтезированном продукте и позволил рекомендовать полученный кальций-магниевый силикат в качестве наполнителя эпоксидного связующего. В работе установлено, что введение диопсид содержащих наполнителей обеспечивает повышение жизнеспособности получаемых композиций, снижает износ и коэффициент статического трения, а при содержании синтетического или природного диопсидов в количестве 10-15 мас. ч увеличивается адгезионная прочность и прочность при изгибе, а также твердость эпоксидного композита, что подтверждает их эффективность как наполнителей.

Логическим продолжением проведенных соискателем исследований является комплексная оценка свойств разработанных эпоксидных материалов, определяющих их возможные области эксплуатации. В работе установлено,

что термостойкость композитов на основе ЭД-20, наполненных золой как рисовой, так и гречневой шелухи, повышается и эффективность этого повышения определяется их составом и условиями получения, от которых, в первую очередь, зависит пористость наполнителя. Так, при введении 15 мас.ч синтетического диопсида в эпоксидное связующее отмечается тенденция к повышению температур 10% и 50% -ных потерь массы, т.е. термостойкость композита повышается. Изучение химической стойкости композиционных материалов, наполненных шелухой риса и гречихи или их золой, показало, что закономерности изменения массы эпоксидных композитов в воде, солевом и слабо кислом растворах практически одинаковы. Однако применение ЗРШ₅₀₀ в качестве наполнителя обеспечивает большую стойкость к исследуемым агрессивным средам по сравнению с золой шелухи гречихи, что, по данным определения краевого угла смачивания, связано с гидрофобизацией поверхности эпоксидных материалов на основе золы рисовой шелухи, в то время как наполнение ЗГШ₈₀₀ придает ей гидрофильные свойства.

Впервые проведенными исследованиями хемостойкости эпоксидов, наполненных ЗРШК₈₀₀, установлена возможность их использования в условиях воздействия водных и слабокислых растворов при продолжительности экспонирования до 3-х суток. К числу впервые полученных соискателем результатов относятся также данные по химическому сопротивлению эпоксидов, наполненных синтетическим диопсидом. Они свидетельствуют о том, что для получения стойких к исследуемым испытательным жидкостям антикоррозионных покрытий (кроме слабощелочных растворов) содержание наполнителя в эпоксидной композиции должно составлять 20-25 мас. ч. В тоже время при использовании природного диопсида в качестве наполнителя для получения хемостойких покрытий, значительно отличающегося от синтетического фазовым составом, пористостью и степенью дисперсности, достаточно введение в эпоксидное связующее 5 мас. ч.

К числу актуальных эксплуатационных характеристик, определяющих широкое применение полимерных композитов в различных отраслях отечественной экономики, относится их способность к биodeградации. На основании анализа результатов оценки биостойкости как диопсид содержащих эпоксидных материалов, так и наполненных рисовой и гречневой шелухой и их золой к действию микробиоценоза почвы, установлено улучшение биodeградируемости композитов, полученных с использованием рисовой шелухи и диопсидов. Причем введение кальций магниевых силикатов в эпоксидное связующее обеспечивает возможность размножения микроорганизмов почвы и развития спор

плесневых грибов на поверхности полимерного материала, что свидетельствует о проявлении их бактерицидных и фунгицидных свойств.

Учитывая, что в процессе эксплуатации эпоксидные покрытия испытывают воздействие климатических факторов, соискателем проведены исследования с использованием ускоренного старения наполненных золой рисовой шелухи эпоксидов в камере искусственной погоды путем ультрафиолетового облучения, имитирующего воздействие солнца, которые показали практически полное соответствие контрольным образцам их устойчивости к износу при сохранении коэффициента трения у образцов на основе ЗРШ₃₅₀.

В заключение диссертационной работы сформулированы основные выводы и представлены перспективы развития исследований в области разработки композиционных материалов на основе термореактивных связующих с регулируемыми технологическими и эксплуатационными свойствами путем использования минеральных дисперсных наполнителей.

В приложениях к диссертации представлены: письмо поддержки исследований в области разработки эпоксидных композитов на основе рисовой шелухи и золы от учреждения КАВ (Браззавиль, 17.06.23), акт об опытно-промышленной апробации результатов исследований в производственных условиях в ООО «ВИТАХИМ КАЗАНЬ» в качестве покрытий, обладающих трибохимической активностью, для высоко нагруженных подшипников скольжения (от 11.03.23), а также рекомендуемая блок-схема получения эпоксидных композиционных материалов на основе исследуемых наполнителей и информация о стоимости используемых компонентов.

В плане новизны результатов исследований соискателем впервые

- показано, что зола, полученная путем термообработки рисовой шелухи из Конго при 800 °С, по данным РКФА, не содержит рентгеноаморфной фазы и состоит из мусковита (52%) и кварца (48%), что обеспечивает повышение износостойкости и твердости эпоксидного композита на ее основе;

- проведен сравнительный анализ состава и свойств золы рисовой и гречневой шелухи, свидетельствующий о том, что основным элементом ЗГШ является калий (61-67%), зола гречневой шелухи отличается преимущественно кристаллическим фазовым составом и большим остаточным содержанием органической части, а также значительно большим средним размером частиц, их меньшей пористостью, вследствие чего ЗГШ менее эффективен как наполнитель эпоксидной матрицы по сравнению с золой рисовой шелухи;

- установлено, что фазовый и элементный состав, а также характеристики пористости синтетического и природного диоксидов, определенные методами РКФА, РФА и ртутной порометрии, заметно различаются, что, не-

смотря на близкий уровень механических и антифрикционных свойств получаемых на их основе эпоксидных композитов, обеспечивает большую эффективность синтетического калий магнезиевого силиката, обладающего высоким содержанием диопсида и небольшим диаметром частиц с унимодальным их распределением (с максимумом 10 мкм) по сравнению с природным диопсидом, содержащим 8% диопсида.

С практической точки зрения следует отметить

- разработку альтернативных минеральных наполнителей для реактопластичных связующих, полученных с применением продуктов переработки риса и гречихи, что решает проблемы, как утилизации отходов, так и расширения спектра дисперсных наполнителей при получении эпоксидных композитов с повышенными эксплуатационными свойствами;

- положительные результаты опытно-промышленной апробации разработанных эпоксидных материалов, наполненных диоксидом кремния из рисовой шелухи и диопсид содержащим наполнителем на её основе, которые показали высокую износостойкость, адгезионную прочность к стали и низкий коэффициент трения в сочетании с высокой термостабильностью и устойчивостью к условиям эксплуатации полученных материалов;

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

Результаты исследований, проведенных соискателем, представлены 17 публикациями, в том числе 5 статьями в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 статьей в журнале, входящем в международную базу данных Scopus, 1 статьей в иных рецензируемых научных изданиях перечня ВАК, а также 10 публикациями на Международных и Всероссийских научно-технических конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в пунктах 1, 6 области исследований.

Вопросы и замечания по диссертационной работе.

1. Результаты сравнительного анализа состава и свойств шелухи риса из Краснодарского края и Республики Конго, а также золы на их основе (гл.3) показали значительные различия, связанные с агроклиматическими условиями их выращивания. Каким образом меняется характер модифицирующего действия диоксида кремния в эпоксидных композициях в зависимости от используемой для его получения рисовой шелухи РШР или РШК?

2. В работе показано (рис.3.21, с.62), что частицы золы гречневой шелухи имеют неправильную анизодиаметрическую форму, которая должна спо-

способствовать микроармирующему эффекту при введении ЗГШ в эпоксидное связующее. Из данных проведенного исследования не ясно проявляется ли подобный эффект в свойствах получаемых на основе золы гречневой шелухи эпоксидных композитов.

3. Комплексная оценка свойств разработанных эпоксидных композиционных материалов показала, что более эффективным из исследуемых наполнителей является синтетический диопсид. В чём преимущества получаемых на его основе композитов перед используемыми на отечественном рынке материалами на основе эпоксидного связующего и минеральных наполнителей?

4. Каковы технологические особенности получения диопсид содержащего композиционного материала с учётом того, что введение этого наполнителя в эпоксидное связующее значительно замедляет процесс его отверждения (с.82, рис.4.9,4.10)?

5. При оценке термостойкости эпоксидной композиции, наполненной синтетическим диопсидом, на рис.5.2 (с. 88) представлены данные ДТА, из которых следует, что увеличение температуры максимума экзотермических эффектов наблюдается одновременно с существенными потерями массы образца. Однако, соискатель делает вывод о том, что введение синтетического диопсида «способствует частичному ингибированию процессов термической деструкции эпоксидных полимеров» (с.89). На основании каких результатов сделан этот вывод?

6. В целом, оформление диссертационной работы соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Однако, в работе отсутствуют данные по получению образцов наполненного эпоксидного композиционного материала и подготовке их к испытаниям (гл.2), встречаются опечатки (с. 24, 29, 74, 103, 106 и т.д.), неточности в оформлении и подписях к рисункам, а также ссылкам на них (с. 67,73,78,82, 90) и т.п.

Однако, указанные выше замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Нцуму Р.Ш.

Заключение

Диссертационная работа Нцуму Р. Ш. является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научно-практической задачи по расширению спектра минеральных наполнителей для реактопластичных связующих, получаемых с применением продуктов переработки риса и гречихи, что обеспечивает создание эпоксидных композитов с повышенными эксплуатационными свойствами и способствует решению проблем утилизации сельскохозяйственных отходов.

По актуальности темы, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а соискатель, Нцуму Рют Шельтон, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Официальный оппонент:

Профессор, доктор технических наук (05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов), профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Татьяна Петровна Устинова

Устинов

24.05.25

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Тел.: +7 (917) 324-88-35, e-mail: ustinovatp@mail.ru

Подпись профессора Устиновой Татьяны Петровны заверяю.

Ученый секретарь Ученого совета
СГТУ имени Гагарина Ю.А.



А.В. Потапова

Вход. № 05-8455
« 02 » 06 2025 г.
подпись

Потапова