

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шкуро Алексея Евгеньевича «**Композиты с регулируемым биоразложением на основе производных целлюлозы, синтетических полимеров и лигноцеллюлозных наполнителей**», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины

Диссертация изложена на 319 страницах, включая 257 рисунков и 83 таблицы, библиография содержит 202 наименования, включая 52 наименование российских и 150 наименований зарубежных авторов; состоит из введения; шести глав, заключения, списка источников и двух приложений.

По материалам диссертации опубликовано 65 печатных работ, в том числе 1 монография, 2 учебных пособия, 24 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК, 9 статей в изданиях, входящих в реферативные базы Web of Science и Scopus, 1 патент РФ на изобретение. Результаты исследований докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных научно-технических конференциях.

### **Актуальность темы диссертационного исследования.**

Развитие современных технологий переработки растительного сырья, в том числе и химической, происходит в направлении глобального поворота промышленности к зеленой экономике и к циркулярной экономике на основе возобновляемого сырья. Это подразумевает внедрение комплексного подхода, с особым вниманием к экологической безопасности технологий с получением продуктов, способных к повторной переработке или обладающих высокой способностью к биоразложению.

В настоящее время на лесоперерабатывающих и сельскохозяйственных предприятиях образуются и накапливаются значительные объемы растительных отходов. Это представляет собой серьезную проблему, не только экономическую, но и экологическую. Растительная биомасса, обладая уникальным компонентным составом, является органическим сырьем, рациональное использование которого позволяет получить целый спектр продуктов, среди которых волокнистые полуфабрикаты, органические соединения, древесные композиционные материалы. Вместе с тем, основным недостатком изделий из растительного сырья, являются их относительно низкая свето-, влаго- и биостойкость, сокращающие срок службы изделий и конструкций из древесины и растительных полимеров, особенно на открытом воздухе под воздействием атмосферных условий.

С другой стороны, сегодня имеет место широчайшее использование синтетических полимеров, обладающих великолепным набором свойств, позволяющих

их применять практически во всех областях деятельности человека. Основными преимуществами синтетических полимеров являются технологичность, необходимый уровень механических свойств, гидрофобность, биостойкость. Как следствие этого, выявляется их главный недостаток, связанный с накоплением полимерных пластиковых отходов из-за их чрезвычайно высокой гидрофобности и биостойкости, препятствующих биоразложению, что вызывает серьезные экологические проблемы.

Поэтому современные тенденции предусматривают переход к использованию биоразлагаемых полимерных и композиционных материалов. Техническая целлюлоза и ее производные, а также лигноцеллюлозные отходы лесозаготовок и аграрных производств обладают, наряду с волокнистой структурой, свойством биоразлагаемости, что создает предпосылки к их использованию в качестве компонента в материалах на основе синтетических полимеров.

Целью диссертационной работы автор определил разработку решений для получения экологичных материалов с регулируемой степенью биоразложения и установление закономерностей влияния их составов, включающих смеси синтетических и природных полимеров, на физико-механические свойства, путем введения в их композицию производных целлюлозы и различных видов лигноцеллюлозной биомассы.

Проведя многочисленные эксперименты, и используя полученные регрессионные модели, автор теоретическим и практическим путем определил рецептуры и технологические параметры для получения методом экструзии и горячего прессования материалов с требуемыми физико-механическими свойствами и определенной способностью к биоразложению. Одновременно сделаны предложения по вторичному использованию отходов лесопереработки, сельского хозяйства и отработанных пластиковых материалов. При этом результаты лабораторных исследований позволили разработать рекомендации по созданию технологических линий для получения методом горячего прессования изделий из материалов на основе синтетических и природных полимеров.

В связи с этим, диссертационная работа Шкуро Алексея Евгеньевича, направленная на решение научной проблемы в области разработки высокоэффективных технологий переработки древесных отходов и растительной биомассы в ценные продукты на основе синтетических полимеров, является весьма актуальной и интересной, как с технологической, так и с экологической точки зрения.

**Степень обоснованности научных положений, рекомендаций и выводов, сформулированных в диссертации.**

Обоснованность результатов и выводов по работе базируется на применении научно-обоснованных теоретических и экспериментальных методов получения экспериментальных данных и обработки полученных результатов. Выводы и рекомендаций сформулированы на основании анализа большого массива экспериментальных данных, полученных с применением современного испытательного оборудования, а также их обработке и аргументации, широким использованием методов

регрессионного анализа. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

**Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций.** Достоверность результатов исследования обеспечена использованием апробированных теоретических положений, репрезентативными сериями экспериментов с привлечением аттестованных средств измерения, современных приборов, использованием стандартных и новых методов анализа, использованием апробированных базовых математических моделей и методов планирования эксперимента. Полученные автором в лабораторных условиях результаты реализованы на производстве, что подтверждено актом о принятии к внедрению.

**Научная новизна** диссертационной работы А.Е. Шкуро заключается в том, что впервые установлены количественные закономерности по влиянию композиции материала на основе смесей синтетических и лигноцеллюлозных природных полимеров на физико-механические свойства и степень биоразложения в активированном грунте.

На основе экспериментальных исследований впервые сформулированы принципы регулирования рецептур материалов на основе синтетических и природных полимеров и технологических параметров их получения, обеспечивающие получение материала с определенной степенью биоразложения и заданным уровнем физико-механических свойств.

Доказана перспективность использования в композиции вторичных синтетических полимеров, что обеспечивает получение материала с регулируемым биоразложением.

Установлены закономерности по влиянию введения наполнителей на основе лигноцеллюлозных материалов на реологические параметры смесей расплавов синтетических полимеров в процессе экструзии при получении материалов, обладающих частичной биоразлагаемостью.

Автор работы объясняет достигнутый эффект частичной биоразлагаемости деградацией поверхности образца существенно за счет образования на ней многочисленных трещин и неровностей, связанных с разложением наполнителей из растительного сырья, что обеспечивает более быстрое и эффективное протекание процессов дальнейшего биоразложения продукта.

### **Значимость для практики выводов и рекомендаций диссертанта.**

Результаты исследования материалов на основе синтетических (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид) и искусственных (целлюлоза и ее производные) полимеров, при введении в состав растительной биомассы различных видов в регулируемых соотношениях и полученные регрессионные модели, описывающие данные процессы, позволили рассчитать рецептуры и параметры получения материалов и изделий с заданным уровнем физико-механических свойств, определить режимы ведения процесса и дать рекомендации для повышения эффективности процессов при получении полимерных продуктов, обладающих способностью к биоразложению.

Получены новые обширные данные о влиянии химического строения и доли пластификатора на реологические и физико-механические свойства продукции на основе термопластичных полимеров и древесных и растительных отходов.

Разработанные рецептуры и параметры получения новых материалов приняты к внедрению на предприятии, выпускающем армированные ПВХ-мембраны для кровли и гидроизоляции.

Разработан защищенный патентом способ изготовления профильно-погонажных изделий из древесно-полимерных с лигноцеллюлозными наполнителями методом экструзии, предусматривающий проведение агломерации смеси компонентов материала с помощью пресса-гранулятора, что обеспечивает повышение производительности и эксплуатационных характеристик готовой продукции.

**Соответствие диссертации и автореферата требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.** Диссертационная работа А.Е. Шкуро направлена на решение научно-технической проблемы по повышению экологической безопасности полимерных материалов с древесным наполнителем, имеющей важное экологическое и хозяйственное значение для развития лесоперерабатывающего комплекса. Содержание диссертационной работы соответствует поставленным в ней целям и задачам. Положения, выносимые на защиту, отражены и подтверждены содержанием диссертации. Автореферат и публикации отражают содержание работы и дают представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов.

**Личный вклад соискателя в разработку научной проблемы, репрезентативность эмпирического материала.** Личное участие автора не вызывает сомнений и заключается в реализации основных идей диссертации, а также в постановке и решении многочисленных задач экспериментального и прикладного характера. При непосредственном участии автора выполнены экспериментальные исследования, обработаны результаты, получены регрессионные зависимости, объяснены полученные данные, сформулированы положения научной новизны, практической значимости и общие выводы, которые показали, что для поставленных задач решение найдено. Автору принадлежат основные идеи опубликованных в соавторстве и использованных в диссертации работ.

**Оценка содержания диссертационной работы.** В диссертационной работе А.Е. Шкуро рассмотрены, усовершенствованы и предложены новые подходы и методы для получения новых материалов на основе производных целлюлозы, синтетических полимеров и лигноцеллюлозных наполнителей за счет применения ряда разновидностей измельченного растительного сырья с последующей переработкой методами экструзии и горячего прессования. Причем рассмотрен очень широкий спектр полимерных материалов и наполнителей из растительной биомассы в различных соотношениях. Определены варианты использования полученных материалов для производства целого ряда продуктов, обладающих определенной способностью к биоразложению. Особое внимание уделяется регулированию составов

материала при использовании различных синтетических полимеров в качестве связующего. Положительной чертой работы является то, что разработаны и предложены состав и параметры технологических линий, обеспечивающих получение древесно-полимерных материалов с заданным уровнем физико-механических свойств и частичной способностью к биоразложению. Экспериментальные данные получены с применением современного наукоемкого испытательного лабораторного оборудования. Важным также является практическая реализация исследованных процессов и определение параметров усовершенствованного технологического процесса получения изделий из разработанных материалов.

**В первой главе**, являющейся обзором теоретических и экспериментальных исследований, автор описывает и анализирует современное состояние вопроса о структуре и свойствах материалов с термопластичными полимерными фазами, названных автором композитами, а также методы повышения физико-механических свойств рассмотренных материалов. Описаны факторы, влияющие на способность к биоразложению. Внимание уделяется методам получения и свойствам материалов, композиция которых включает полимерную фазу пластифицированного ацетата целлюлозы и синтетических термопластичных полимеров. Поскольку работа направлена на решение научной проблемы повышения экологичности разрабатываемых материалов, автор правомерно рассматривает способы использования лигноцеллюлозной биомассы в качестве наполнителей, а также вопросы биодegradации материалов с термопластичной полимерной фазой и материалы с повышенной биостойкостью. Представлены теоретические аспекты данного процесса, известные на сегодняшний день. Отдельное внимание диссертант уделил физико-химическим методам модификации данных материалов. Завершается первая глава постановкой задач исследований.

**Во второй главе** приведены характеристики использованных в работе химических веществ и материалов, дано описание методик исследований. Для проведения исследования были использованы промышленные образцы полимерных материалов: полиэтилен высокой и низкой плотности, поливинилхлорид (ПВХ); ацетат целлюлозы; отходы полиэтилена, полипропилена, отходы кабельной изоляции и потолочных панелей на основе поливинилхлорида; наполнители на основе растительной биомассы, включая древесную муку, древесную пыль, мука из бумажных изделий, древесные опилки; шелуха, мука и солома из отходов сельскохозяйственных культур; а также минеральные наполнители на основе разновидностей кварца и алюмосиликатов. Перечислены использованные в работе пластификаторы, компатибилизаторы, лубриканты и добавки другого назначения.

Приведены методики омыления ацетатов целлюлозы, получения лабораторных образцов полимерных композитов, методика облучения ультрафиолетом. Были применены как традиционные методы изучения структуры и свойств полимерных и композиционных материалов (твердость по Бринеллю, модуль упругости при сжатии, число упругости, пластичность, ударная вязкость и прочность при изгибе и пр.), так и специальные методы, необходимые для исследования структуры, мор-

фологии и водопоглощения композиционных материалов из различных видов растительного древесного волокнистого сырья. Отдельным пунктом выведены методики оценки биodeградации образцов с использованием активного грунта.

Третья, четвертая и пятая главы построены по одинаковому принципу. Сначала анализируется динамика биоразложения материала в активированном грунте, а затем описываются серии экспериментов по введению в исследуемую композицию различных компонентов в регулируемых дозировках. При описании каждого эксперимента указываются наименования полимерной фазы, вводимого компонента, и добавок. Затем приводится таблица с рецептурами смесей, уравнения регрессии в виде полинома второго порядка со значимыми коэффициентами, и поверхности, построенные по регрессионным моделям. Делаются заключения о направлении влияния факторов и доли вводимых компонентов.

**Третья глава** диссертации посвящена изучению свойств материалов с полимерными фазами производных целлюлозы и целлюлозосодержащими наполнителями, названных автором биокomпозитами. Представлены результаты исследования динамики биоразложения в активированном грунте образцов с полимерной фазой ацетата целлюлозы и лигноцеллюлозными наполнителями; описаны исследования по влиянию пластификаторов на степень биоразложения в активированном грунте и физико-механические свойства образцов с полимерной фазой ацетата целлюлозы; рассмотрены вопросы получения горячим прессованием и свойств материалов с полимерной фазой пластифицированных ацетатов целлюлозы, полимерной фазой пластифицированной карбоксиметилцеллюлозы и этилцеллюлозы.

**В четвертой главе** представлены результаты изучения свойств материалов с полимерными фазами полиолефинов и лигноцеллюлозными наполнителями. Представлены результаты исследования динамики биоразложения материалов в активированном грунте, свойства материалов с полимерной фазой первичных полиолефинов и древесной мукой; полиэтилена высокой плотности и неиспользуемыми отходами аграрного и лесного комплексов; свойства полученных материалов с полимерной фазой вторичных полиолефинов, с полимерной фазой полиэтилена высокой плотности; результаты физико-химической модификации получаемых композиций путем химической и УФ-сшивки. На основании проведенных исследований автором установлена возможность получения горячим прессованием изделий из материалов с полимерными фазами первичных и вторичных полиолефинов (полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, полипропилен) и лигноцеллюлозными наполнителями в виде древесной муки, измельченных промышленных древесных отходов (древесный опил, шлифовальная древесная пыль) и некоторых компонентов фитомассы различных растений. Установлены в форме регрессионных моделей закономерности по влиянию состава композиций на их физико-механические свойства и биоразлагаемость.

**В пятой главе** представлены результаты изучения свойств композиций с полимерной фазой поливинилхлорида и целлюлозосодержащими наполнителями. После оценки динамики биоразложения (потери массы после выдержки в активи-

рованном грунте) полученных материалов, представлены результаты экспериментов по введению в композицию смесей древесной муки, вторичного поливинилхлорида, отходов кабельной изоляции, отходов эксплуатации потолочных панелей, крафт-лигнина и микроцеллюлозы, отходов лесного комплекса и сельского хозяйства, фитомассой опавших листьев, измельченным сеном луговых трав, стеблями подсолнечника, отходами производства флизелиновых обоев, отходами производства линолеума. Проведена оценка влияния пластификатора на свойства материалов с полимерной фазой поливинилхлорида. Затронуты вопросы получения материала повышенной биостойкости с полимерной фазой поливинилхлорида.

**Шестая глава** представляет собой технологическую часть. Описана разработанная автором технология изготовления изделий методом горячего прессования из полученных автором материалов. Приведено описание мероприятий по совершенствованию технологии получения изделий из них с использованием термомеханической модификации наполнителя. Автором также представлено описание перспективных, с его точки зрения, универсальной технологической схемы получения древесно-полимерных профильно-погонажных изделий методом экструзии, схемы получения цветочных горшков методом горячего прессования, а также схемы получения изделий методом каландрования.

Данные результаты внедрены на предприятии АО «Стройпластполимер», в виде технологического процесса и рецептуры по изготовлению основе поливинилхлорида, армированного кострой конопли технической.

Автором также предложены пути практического применения разработанных материалов при получении плитных и погонажных изделий с новыми свойствами, обладающими частичной биоразлагаемостью.

Автором высказан тезис, что новые знания в области введения в композицию полимерных материалов лигноцеллюлозных компонентов, полученные в рамках данной работы, позволят развить прикладные исследования в приоритетных областях, например, повышение экологичности полимерных материалов и изделий.

**В приложении** представлены протоколы акт о принятии к внедрению разработанного технологического процесса и патент РФ на изобретение.

По диссертационной работе А.Е. Шкуро имеются следующие **замечания**:

1) Понятие композита, по моему мнению, используется автором слишком вольно. Для отнесения материала к композитам недостаточно наличия смеси компонентов с выраженной границей раздела фаз. Необходимо еще появление нового материала с характеристиками, отличными от характеристик отдельных компонентов и, главное, не являющимися простой их суперпозицией. Обязательно выделяются матрица и наполнитель. При этом, как правило, наполнители выполняют функцию армирования. Возникает вопрос, в какой момент, по мнению автора, полимер с наполнителем становится композитом?

2) В большинстве случаев автор не привел данных о размерах частиц примененных наполнителей на основе растительной биомассы. Как наполнитель,

например, из древесной муки или шлифовальная пыль фанеры, пыль древесных плит или гидролизный лигнин может выполнять функцию армирования?

3) По ГОСТ Р 54530–2011 материал считается биоразлагаемым, при продолжительности проведения испытания не более 6 мес., степень биоразложения должна составлять не менее 90% максимального разложения. Почему при оценке степени биоразложения разработанных материалов автор принял продолжительность испытания 120 суток?

4) При цели работы создать биоматериалы с регулируемым биоразложением, не указан срок биоразложения разработанных материалов. Хотелось бы узнать ответ на вопрос, какой срок биоразложения, и, соответственно, срок годности у разработанных автором материалов?

5) При анализе результатов проведенных экспериментов, автор не приводит экспериментальные данные о свойствах полученных материалов (их нет ни в экспериментальной части, ни в приложении), а ограничивается представлением регрессионных моделей. Как следствие, невозможно оценить правомерность использования автором уравнения полинома второго порядка при аппроксимации результатов эксперимента во всех случаях. Например, на стр. 157 автор утверждает: «Данные регрессионного анализа свидетельствуют о том, что зависимости ..... носят экстремальный характер». Использованный для аппроксимации полином по определению имеет экстремумы. Отсутствие на графиках экспериментальных точек не позволяет проверить корректность заключения.

6) Для полученных автором многочисленных уравнений регрессии не указана погрешность аппроксимации. Величины достоверности аппроксимации  $R^2$  в данном случае недостаточно, поскольку она не определяет точность расчетных значений, и в сильной степени зависит от степени варьирования влияющих параметров; на многочисленных графиках, демонстрирующих поведение моделей, погрешность прогнозирования также не указана.

7) На графиках на стр.111 (рис.3.23), стр.119 (рис.3.33), стр. 224.рис. 5.71, стр. 172, рис.4.73, и других, прочность при изгибе анализируемых материалов уходит в ноль. Как это возможно?

8) При анализе результатов экспериментов в п.5.5.3, 5.3.4, 5.4 и др., автором нарушено основное условие проведения регрессионного анализа – факторы должны быть взаимно независимы. Например, в Таблице 5.5 (стр.199) факторы  $z_1, z_2$ , взаимно коррелированы, и в данном случае регрессионный анализ проводить нельзя! Как следствие  $R^2=0,99$ , что автора совершенно не смутило. Аналогично табл. 5.6 (стр. 203); табл. 5.7, стр. 206 и др.

9) В тесте диссертации регулярно встречается неточности и нечеткости определения материалов и используемых аббревиатур. В методической части приведены характеристики ПЭВП (полиэтилена высокой плотности) и ПЭНП (полиэтилена низкой плотности). В экспериментальной части используются обозначения ПЭНД (полиэтилен низкого давления) и ПЭВД (полиэтилен высокого давления). Например, Табл. 4.1 ПЭНД обозначен как полиэтилен высокой плотности; на стр.



127 использовано две аббревиатуры: ПЭНД и ПЭВП. Это одно и то же? Требуется пояснения.

10) В работе не приводятся фотографии использованного сырья и полученных материалов, что могло бы улучшить представление полученных результатов.

### **Заключение**

Диссертационная работа Шкуро А.Е. является законченной научно-квалификационной работой, обладает научной новизной, имеет важное научно-технологическое значение и содержит новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в решения проблемы утилизации пластиковых и лигноцеллюлозных отходов, повышение экологической безопасности технологий получения материалов на основе синтетических и природных полимеров и снижения нагрузки на окружающую среду, способствуя развитию лесохимического комплекса.

Перечисленные замечания не снижают научной и практической ценности работы. Представленная к защите работа соответствует требованиям п. 9–14 действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, и п. 2 и п.4 паспорта специальности ВАК РФ 4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины», а ее автор Шкуро Алексей Евгеньевич заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 4.3.4. «Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины»

Официальный оппонент,  
профессор кафедры целлюлозно-бумажных  
и лесохимических производств  
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический)  
федеральный университет имени М.В. Ломоносова»,  
доктор технических наук, профессор

Я.В. Казаков

### **Информация об оппоненте**

Казаков Яков Владимирович,  
Почтовый адрес 163002, г. Архангельск, Набережная Северной Двины, 17  
Тел. (8182) 21 61 82; моб. тел. +7 911 564 90 41  
E-mail: [j.kazakov@narfu.ru](mailto:j.kazakov@narfu.ru)

Адрес официального сайта в сети «Интернет» <http://www.narfu.ru>  
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет  
имени М.В. Ломоносова»

доктор технических наук (специальность 05.01.03), ученое звание – профессор,  
должность – профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических  
производств.

30 мая 2023 г.

