

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
**«Северный (Арктический) федеральный
университет имени М.В. Ломоносова»
(САФУ имени М.В. Ломоносова)**
набережная Северной Двины, д. 17,
г. Архангельск, Россия, 163002
http://www.narfu.ru, e-mail: public@narfu.ru
тел./факс: 8(8182) 28-76-14
тел.: 8(8182) 21-89-20

28.11.2024 № 01-1441
На № 08-18/129 от 18.11.2024

УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий обязанности ректора
Федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Северный (Арктический) федеральный
университет имени М.В. Ломоносова»,
доктор технических наук, доцент

И. И. Моряндышев
«28» 11/2024



ОТЗЫВ ОППОНИРУЮЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический)
федеральный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертацию
Флейшера Вячеслава Леонидовича
**«Амиды смоляных кислот канифоли с бифункциональными свойствами
для повышения гидрофобности и прочности бумаги и картона»,**
представленную на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической
переработки биомассы дерева; химия древесины

1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки

Цель диссертации – концептуальное развитие теории и технологии ами-
дов смоляных кислот канифоли, различающихся структурой и физико-химиче-
скими свойствами и обладающих улучшенным гидрофобизирующим и упроч-
няющим действием на бумагу и картон, изготовленных из первичных и вто-
ричных волокнистых полуфабрикатов. Объектами исследования являются
амиды смоляных кислот талловой и живичной канифоли (оксиэтиламиды и
аминоэтиламиды), различающиеся структурой, физико-химическими, гидро-
фобизирующими и упрочняющими свойствами, и образцы бумаги (элементар-
ные слои картона), полученные с их использованием. Предмет исследования
включает способы модифицирования смоляных кислот канифоли на основе ре-
акций аминолиза, этерификации, Дильса – Альдера, нейтрализации и поликон-
денсации, обеспечивающие получение новых видов азотсодержащих соедине-
ний, различающихся структурой и физико-химическими свойствами, а также

процессы гидрофобизации и упрочнения бумаги и картона, различающиеся видом исходных волокнистых полуфабрикатов, степенью помола изготовленных из них суспензий и содержанием химических веществ в бумажных массах.

Анализ содержания диссертации и опубликованных материалов по теме исследования свидетельствует об их соответствии отрасли «технические науки», а цель, задачи, предмет и объект исследования – утвержденному паспорту специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины по следующим областям исследований: п. 1. Химия и технология целлюлозосодержащих волокнистых полуфабрикатов, композиционных материалов на основе древесины, недревесных видов растительного сырья, а также продуктов их химической, физико-химической, механохимической и биотехнологической переработки и обработки; п. 2. Химия, физика и технология переработки волокнистых полуфабрикатов (целлюлозы, древесной массы, макулатуры и др.) с получением бумаги и картона; п. 3. Химия и технология получения эффективных функциональных и процессных химических веществ, применения их в технологии целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона, древесных плитных материалов и др.; п. 11. Химия и технология продуктов лесохимической переработки древесной биомассы (канифоль, скипидар, эфирные масла и их компоненты и др.), а также вторичных продуктов на их основе.

2. Научный вклад соискателя в разработку научной проблемы с оценкой его значимости

Глубокий анализ научной литературы, проведенный соискателем, позволил выявить ряд научных проблем в области лесохимических и целлюлозно-бумажных производств, которые заключаются в следующем. Производство высококачественных видов бумаги и картона неразрывно связано с применением функциональных химических веществ, которые способны оказывать на них гидрофобизирующее и упрочняющее действие. Одними из традиционных гидрофобизирующих веществ являются модифицированные смоляные кислоты талловой и живичной канифоли. Однако существующие способы модифицирования смоляных кислот обеспечивают получение канифольных продуктов, применение которых в технологии бумаги и картона снижает их первоначальную прочность за счет повышения расстояния между волокнами на стадии термообработки бумажного и картонного полотна. Рассмотренная первая научная проблема характерна как для известных канифольных, так и синтетических гидрофобизирующих веществ, например димеров алкилкетенов, применяемых в виде эмульсии. Компенсацию потери первоначальной прочности традиционно осуществляют введением в бумажную массу водорастворимых соединений полимерной природы, содержащих азотсодержащие группы. В связи с этим другой актуальной научной проблемой в технологии бумаги и картона является конкурирующий характер процессов гидрофобизации и упрочнения. На практике проблема решается для каждого предприятия путем подбора расходных норм гид-

рофобизирующих и упрочняющих веществ в зависимости от требуемых физико-механических свойств выпускаемой продукции, особенностей технологии производства и применяемых химикатов.

Для решения существующих научных проблем соискателем предложено использовать оксиэтиламиды и аминоэтиламиды смоляных кислот, полученные химическим модифицированием талловой и живичной канифоли моноэтаноломином или диэтилентриамином соответственно.

Оксиэтиламиды смоляных кислот канифоли соискателем использованы для введения в структуру разработанного гидрофобизирующего вещества, что обеспечило ему ряд преимуществ по сравнению с традиционным клеем-пастой ТМ. Во-первых, снижен расход проклеивающего вещества в 2,0–2,6 раза (от 0,50–1,40 до 0,20–0,75 % от абсолютно сухого вещества) и, во-вторых, повышена энергия внутренних связей по Скотту образцов бумаги (слоев многослойного картона) на 17–28 %, что, несомненно, приводит к сохранению первоначальной прочности бумаги и картона.

Аминоэтиламиды смоляных кислот канифоли впервые использованы в качестве структурного элемента инновационного продукта – полиамидной смолы, обладающей бифункциональным действием (одновременно упрочняющим и гидрофобизирующим) на бумагу и картон. Данная инновация, несомненно, внесла вклад в развитие существующих теорий проклейки и упрочнения бумаги и картона. На основании выявленных закономерностей изменения физико-механических свойств образцов бумаги (элементарных слоев картона) от содержания полиамидной смолы в бумажных массах, различающихся видом волокнистого полуфабриката и степенью помола волокнистой суспензии, Флейшером В.Л. впервые предложена и подтверждена гипотеза, объясняющая бифункциональное действие разработанного полиамида. Соискателем установлено, что введение полиамидной смолы в количестве от 0,05 до 0,10 % от абсолютно сухого волокна в бумажную массу обеспечивает значительное улучшение прочности и гидрофобности образцов бумаги (слоев многослойного картона): повышение разрывной длины на 15–26 %, увеличение энергии внутренних связей по Скотту на 44–92 % и снижение впитываемости при одностороннем смачивании на 14–23 %.

Таким образом, впервые полученные соискателем научные результаты позволили внести значительный вклад в решение существующих актуальных научных проблем, а также в концептуальное развитие теоретических основ и технологических принципов создания новых видов амидов смоляных кислот канифоли и функциональных веществ на их основе, обладающих бифункциональными свойствами и обеспечивающих повышение качества бумаги и картона как из целлюлозного, так и макулатурного волокнистого сырья.

3. Конкретные научные результаты (с указанием их новизны и практической значимости), за которые соискателю может быть присуждена искомая ученая степень

Научную значимость имеют следующие результаты:

– научно обоснованные способы химического модифицирования смоляных кислот талловой и живичной канифоли моноэтаноламином и диэтилентриамином, позволившие синтезировать первичные монозамещенные амиды с максимальным выходом – оксиэтиламид (55 %) и аминоэтиламид (87 %);

– теоретические основы и технологические принципы создания на основе процессов аминолита, этерификации, малеинизации, изомеризации, нейтрализации и стабилизации нового гидрофобизирующего вещества, введение в структуру которого от 10 до 20 % оксиэтиламидов смоляных кислот обеспечивает по сравнению с традиционно используемым клеем-пастой ТМ повышение содержания свободных смоляных кислот от 5–16 до 40–45 %, а также снижение размера частиц дисперсной фазы от 190–200 до 130–135 нм;

– двухстадийный способ получения принципиально нового водорастворимого полиамида на основе аминоэтиламидов смоляных кислот канифоли, включающий аминолит смоляных кислот канифоли диэтилентриамином на первой стадии и равновесную поликонденсацию в расплаве полученных аминоэтиламидов, адипиновой кислоты и диэтилентриаминна на второй стадии, обладающего линейной структурой со средней молекулярной массой 20000 и бифункциональными свойствами – упрочняющим и гидрофобизирующим;

– впервые предложенная и подтвержденная гипотеза бифункционального действия полиамидной смолы на бумагу и картон, объясняющая механизм, основанный на протекающих в бумажной массе электростатических взаимодействиях и базирующийся на установленных закономерностях повышения прочности и гидрофобности образцов бумаги (слоев многослойного картона), изготовленных из первичных и вторичных волокнистых полуфабрикатов, различающихся степенью помола волокнистой суспензии, в зависимости от содержания полиамидной смолы в бумажных массах.

Практическая значимость результатов исследования заключается в создании новых импортозамещающих технологий амидов смоляных кислот канифоли и функциональных веществ на их основе, включающих клеевую канифольную композицию ТМАС-3Н и полиамидную смолу ПроХим DUO. Разработанная технология клеевой канифольной композиции, по сравнению с традиционной технологией клея-пасты ТМ, за счет введения новых стадий аминолита, этерификации, малеинизации и синтеза казеината аммония, позволила снизить общую продолжительность процесса в 1,5 раза и уменьшить максимальную температуру синтеза от 210 до 195°C при одновременном повышении содержания свободных смоляных кислот до 40–45 %. Разработанные технологические принципы создания полиамидной смолы позволили ввести в ее структуру нерастворимые в воде смоляные кислоты, обеспечив при этом ей бифункциональные свойства. При изготовлении высококачественных видов бумаги и картона импортные проклеивающие (клей-паста ТМ, эмульсия димеров алкилкетенов, канифольная эмульсия FennoSize RS KN 12A) и упрочняющие (кати-

онный крахмал Hi-Cat C 323 A, полиамидные смолы Fennobond 3300E и Fennostrenght PA 13) вещества полностью заменены на разработанные функциональные продукты (клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н и полиамидная смола ПроХим DUO) и снижены их удельные расходы на 15–20 %.

Результаты исследования подтверждены экономическими эффектами от внедрения на лесохимических предприятиях Республики Беларусь (ОАО «Лесохимик», ООО «ПромХимТехнологии») новых технологий амидов смоляных кислот канифоли и функциональных веществ на их основе, включающих выпуск более 300 т клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н и полиамидной смолы ПроХим DUO, и применения их на пяти бумажных и картонных предприятиях (ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин», филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои», филиал «Бумажная фабрика «Красная Звезда» ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат», ИП «Мюникс» ООО, ОАО «Зеленоборское») при производстве более 82 тыс. т высококачественных видов бумаги и картона с улучшенными показателями гидрофобности и прочности. Суммарный фактический экономический эффект составил 141 521 долл. США, ожидаемый годовой – 656 733 долл. США.

4. Замечания по диссертации

1. В работе не отмечены ключевые моменты при тиражировании технологии амидов смоляных кислот канифоли на других лесохимических предприятиях, например, Российской Федерации.

2. Недостаточно сведений о характеристиках качества использованных в работе видов канифоли, не указан производитель. И тем самым, недостаточно обоснован выбор применяемого в исследовании вида канифоли – талловой и живичной.

3. Не совсем понятен выбор диэтилентриамина для синтеза полиамидной смолы и его преимущества по сравнению с триэтилентетрамином.

4. Не уточнено, какая канифоль, живичная или талловая, использованы на предприятии ООО «ПромХимТехнологии» при проведении опытной выработки полиамидной смолы ПроХим DUO по предлагаемой технологии.

5. Почему в качестве сырья для синтеза не использовано талловое масло, которое более доступно на рынке лесохимических продуктов?

6. В представленных автором результатах лабораторных экспериментов, при составлении композиции бумажной массы, использованы только проклеивающие гидрофобизирующие вещества, тогда как в реальной технологии они используются совместно с другими химикатами, например, упрочняющими. Повлияет ли введение других химикатов в композицию на результаты использования разработанных автором веществ?

7. При анализе влияния вводимых добавок на прочностные свойства бумаги и картона, в работе основное внимание уделено характеристикам разрывная длина и энергии внутренних связей по Скотту. Для тароупаковочных видов

бумаги и картона важнейшими свойствами являются жесткость при сжатии и сопротивление продавливанию, внимания к которым в работе уделено недостаточно. Тогда как их изменение при введении новых разработанных автором химикатов, может отличаться от изменения разрывной длины.

5. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Научная квалификация соискателя соответствует требованиям ВАК Республики Беларусь, предъявляемым к соискателям ученой степени доктора технических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины. Опубликованные материалы по теме диссертации и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации и свидетельствуют о высокой научной квалификации соискателя и соответствии его научной квалификации доктор технических наук. Флейшером В.Л. впервые предложена гипотеза создания новых видов функциональных веществ, обладающих одновременно упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон, за счет использования в их структуре амидов смоляных кислот канифоли. Предложенная гипотеза подтверждена как в лабораторных условиях, так и на ведущих лесохимических, бумажных и картонных предприятиях Республики Беларусь.

6. Конкретные рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты диссертации могут быть использованы на лесохимических предприятиях, осуществляющих химическое модифицирование канифоли, для производства оксиэтиламидов смоляных кислот и клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н на их основе, обладающей улучшенным гидрофобизирующим действием на бумагу и картон с одновременным сохранением их первоначальной прочности, и аминоэтиламидов смоляных кислот и полиамидной смолы на их основе с бифункциональным действием на бумагу и картон.

Новые функциональные продукты рекомендуется использовать на бумажных и картонных предприятиях для выпуска широкого ассортимента бумаги и картона с улучшенными показателями гидрофобности и прочности независимо от вида исходного волокнистого полуфабриката: первичного – целлюлозного и вторичного – макулатурного.

Заключение по диссертационной работе

Диссертация Флейшера В.Л. «Амиды смоляных кислот канифоли с бифункциональными свойствами для повышения гидрофобности и прочности бумаги и картона», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, является законченной квалификационной научной работой; подготовленной соискателем самостоятельно и соответствует требованиям п.п. 20, 21 Положения о присуждении ученых степе-

ней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Соискатель Флейшер Вячеслав Леонидович заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины за следующие новые научно обоснованные результаты, включающие:

– разработку способов химического модифицирования канифоли с получением первичных монозамещенных амидов смоляных кислот – оксиэтиламидов с выходом 55 % при использовании моноэтаноламина в качестве модифицирующего вещества и аминоэтиламида с выходом 87 % при применении диэтилентриамин, введение которых в структуру функциональных веществ обеспечивают им бифункциональное действие на бумагу и картон;

– научно обоснованные технологические принципы создания нового вида гидрофобизирующего вещества, получение которого включает процессы аминолитиза, изомеризации, малеинизации, смешивания, нейтрализации и стабилизации смоляных кислот канифоли, и обеспечивает по сравнению с традиционно используемым клеем-пастой ТМ повышение содержания свободных смоляных кислот от 5–16 до 40–45 %, снижение общей продолжительности синтеза в 1,5 раза и уменьшение размера частиц дисперсной фазы его эмульсии от 190–200 до 130–135 нм за счет использования в его структуре от 10 до 20 % оксиэтиламидов смоляных кислот канифоли;

– создание принципиально нового вида водорастворимого полиамида линейного строения, двухстадийный синтез которого основан на аминолитизе смоляных кислот канифоли диэтилентриамином при температуре 180–190°C до кислотного числа 100–110 мг КОН/г с получением первичных монозамещенных аминоэтиламидов и их поликонденсации с адипиновой кислотой и диэтилентриамином при мольном соотношении 1 : 8 : 8 и температуре 160–170°C до кислотного числа не более 40 мг КОН/г, обладающего одновременно бифункциональным действием на бумагу и картон: упрочняющим – за счет формирования водородных связей между гидроксильными группами волокон и азотсодержащими группами полиамидной смолы и гидрофобизирующим – за счет гидрофенантроновых радикалов смоляных кислот канифоли;

– разработанные технологические режимы применения гидрофобизирующего вещества, позволившие сократить по сравнению с импортной эмульсией ТМ расход канифольного продукта в 1,25–1,28 раза и электролита в 2,5–3,0 раза, при одновременном сохранении первоначальной прочности бумаги и картона за счет равномерного распределения проклеивающих комплексов в бумажной массе и снижения расстояния между волокнами, достигаемое уменьшением размера проклеивающих комплексов в 3,3–3,8 раза (от 4200–5000 до 1100–1480 нм);

– подтвержденную гипотезу, объясняющую бифункциональное действие полиамидной смолы на бумагу и картон, обуславливающее повышение разрывной длины и энергии внутренних связей по Скотту образцов бумаги (слоев многослойного картона) на 15–26 % и 44–92 % соответственно и снижение впитываемости при одностороннем смачивании на 14–23 % за счет введения в бумажные массы, различающиеся видом волокнистого полуфабриката и степенью помола волокнистой суспензии, полиамидной смолы в количестве от 0,05 до 0,10 % от абсолютно сухого волокна.

Доклад соискателя Флейшера В.Л. и отзыв на диссертационную работу «Амиды смоляных кислот канифоли с бифункциональными свойствами для повышения гидрофобности и прочности бумаги и картона», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, обсуждены на расширенном заседании кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» (протокол № 13 от 28 ноября 2024 года).

На заседании присутствовало и участвовало в открытом голосовании 25 человек, из них докторов технических наук – 6 (Казаков Я.В., Богданович Н.И., Любов В.К., Мелехов В.И., Дулькин Д.А., Посыпанов С.В.), докторов химических наук – 4 (Боголицын К.Г., Айзенштадт А.М., Хабаров Ю.Г., Ульяновский Н.В.), кандидатов технических наук – 10 (Щербак Н.В., Третьяков С.И., Чухчин Д.Г., Воронцов К.Б., Гораздова В.В., Гурьев А.В., Кутакова Н.А., Поташев А.В., Севастьянова Ю.В., Холмова М.А.), кандидатов химических наук – 5 (Скребец Т.Э., Косяков Д.С., Кожевников А.Ю., Вешняков В.А., Плахин В.А.).

Результаты открытого голосования:

«за» – 25;

«против» – нет;

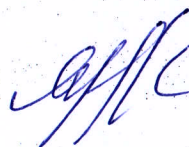
«воздержалось» – нет.

Выражаем согласие на размещение отзыва оппонировавшей организации на официальном сайте учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Председатель заседания:
заведующий кафедрой
целлюлозно-бумажных
и лесохимических производств
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический)
федеральный университет
имени М.В. Ломоносова»
кандидат технических наук, доцент

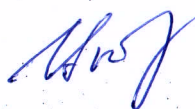
Н.В. Щербак

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



Я.В. Казаков

Секретарь заседания:
заведующая лаборатории кафедры
целлюлозно-бумажных
и лесохимических производств
ФГАОУ ВО «Северный (Арктический)
федеральный университет
имени М.В. Ломоносова»



С.Г. Цыбакова

