

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
(ИФХЭ РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
член-корр. профессор А.К. Буряк



2021г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, на диссертационную работу Романовой Валентины Александровны на тему «Биоразлагаемые полимерные композиции, модифицированные ультразвуковой обработкой в процессе экструзии», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

#### 1. Актуальность темы выполненной работы

Диссертационная работа Романовой Валентины Александровны посвящена исследованиям свойств и структуры полимерных композиций, модифицированных ультразвуковой обработкой в процессе экструзии, с целью создания биоразлагаемых материалов на основе различных добавок и полиэтилена.

Для создания биоразлагаемых полимерных композиций на основе синтетических полимеров и природных наполнителей, как правило, требуется высокое содержание последнего, что неизбежно приводит к ухудшению физико-механических свойств готовых материалов из-за неудовлетворительного распределения компонентов в полимерной матрице. Проведенные исследования по изучению структуры и свойств полимерных

композиций при воздействии ультразвука на их расплавы показали увеличение показателей физико-механических свойств композиций за счет равномерного распределения компонентов в полимерной матрице. Однако, применение ультразвуковой обработки расплавов полимерных композиций, наполненных природными наполнителями, для создания биоразлагаемых композиций ранее не проводилось.

В связи с этим, исследования по изучению влияния ультразвука на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и природных наполнителей для создания биоразлагаемых материалов представляют, как научный, так и практический интерес.

Поэтому выбранное соискателем направление исследований биоразлагаемые полимерные композиции, модифицированные ультразвуковой обработкой в процессе экструзии является актуальным и представляет практический интерес.

## **2. Оценка содержания диссертации**

Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, заключения, выводов, списка используемой литературы и приложений. Работа изложена на 127 страницах печатного текста и содержит 29 рисунков и 26 таблиц. Список литературы включает 169 наименований отечественных и зарубежных авторов. Содержание полностью соответствует теме, целям и задачам работы.

По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, из них 4 - статьи в рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК РФ. Публикации достаточно полно отражают научные положения диссертации.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Определена научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлены результаты анализа научно-технической литературы в области создания биоразлагаемых полимерных композиций. Описаны способы модификации структуры и свойств полимеров при создании биоразлагаемых материалов. Рассмотрено влияние ультразвукового воздействия на расплавы и растворы полимеров.

Во **второй главе** приведены характеристики объектов исследования и схемы лабораторных установок для получения композиций, включая набор экструдера с ультразвуковой обработкой расплавов полимерных композиций, описаны методы экспериментальных исследований.

В работе автор использовала современные методы экспериментальных исследований, позволяющие получить достоверную информацию о структуре и свойствах исследованных образцов.

**В третьей главе** представлены результаты исследований свойств полимерных композиционных материалов (ПК), обладающих способностью к биоразложению, и полученных с применением ультразвуковой обработки расплавов и без нее.

Проведены исследования влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и наполнителей, обладающими способностью к биоразложению: отходов агропромышленного комплекса и модифицированного крахмала.

Установлено, что деформационно-прочностные характеристики и водопоглощение пленок, полученных с УЗ обработкой, при одинаковом количестве примерно в 1,5-2 раза больше, чем у контрольных образцов. Выявлено, что за 6 месяцев компостирования в композициях, содержащей 40% природного наполнителя, и полученные с УЗ обработкой происходит увеличение скорости биоразложения пленок, что можно объяснить увеличением водопоглощения образцов за счет равномерного распределения наполнителя.

На основании проведенного анализа определено, что для увеличения скорости биоразложения ПКМ целесообразно вводить в состав композиции биоразлагаемые полимеры. Далее проводили исследования полимерных композиций: полиэтилен-поликапролактон-крахмал. Использование ультразвуковой обработки приводит к увеличению реологических и деформационно-прочностных показателей пленок по сравнению с контрольными образцами. Так, например, разрушающее напряжение для образцов, содержащих 50% крахмала и 10% ПКЛ, полученных с УЗ обработкой их расплава, составляет 4,4 МПа, а для пленки такого же состава, но без ультразвукового воздействия на расплав – 2,9 МПа. Видно, что введение ПКЛ в количестве 10% в ПЭ, наполненный крахмалом, и при получении композиций с УЗ обработкой, приводит к увеличению разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве пленок примерно на 15-20%. Выявлено, что введение поликапролактона практически не влияет на изменение водопоглощения в отличие от крахмала. Определено, что введение ПКЛ существенно влияет на изменение относительного удлинения пленок при разрыве. При этом УЗ обработка расплавов смесевых композиций ускоряет процесс биоразложения пленок на их основе.

Методом аппроксимации спрогнозированы сроки биоразложения разработанных материалов. Определено, что использование в качестве

наполнителя отходов АПК в количестве 40%, позволяет получать биоразлагаемые пленки со сроком разложения 8 лет. Установлено, что срок разложения при компостировании пленок, содержащих модифицированный крахмал в количестве 40%, и полученных с применением УЗ обработки расплавов, составляет 5 лет. Добавление к ПЭ композициям, содержащих модифицированный крахмал, поликапролактона в количестве 10%, ускоряет процесс разложения на 6 месяцев.

На основании проведенных исследований была проведена апробация предложенной технологии в промышленных условиях, в результате которой получена опытно-промышленные партии образцов на основе полиэтилена и модифицированного крахмала, подтвержденная актом о выпуске опытной партии (предприятие ООО «Руспласт»).

Диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование, в котором решены все поставленные задачи, и результаты которого обоснованы и обобщены в заключении.

Автореферат в целом отражает содержание диссертационной работы.

Оформление диссертации и автореферата соответствует требованиям ГОСТ Р.7.0.11 «Диссертация и автореферат диссертации».

### **3. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора**

Оценивая научную значимость проведенных автором исследований, необходимо отметить наиболее важные моменты:

1. Проведены исследования влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и наполнителей, обладающими способностью к биоразложению: отходов агропромышленного комплекса и модифицированного крахмала. Разработана технология получения биоразлагаемых полимерных пленок при воздействии ультразвука на их расплавы в процессе экструзии.

2. Установлено увеличение деформационно-прочностных характеристик и водопоглощения модифицированных пленок, как результат более равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице при ультразвуковой обработке расплавов полимерных композиций в процессе экструзии.

3. Выявлено, что ультразвуковая обработка расплавов полиэтиленовых композиций, содержащих в качестве наполнителя отходы агропромышленного комплекса или крахмал, ускоряет процесс биодеструкции материала, что связано с иммобилизацией влаги в композиции за счет увеличения кислородсодержащих групп в полиэтилене.

4. С помощью методов Штурма и компостирования спрогнозированы сроки биоразложения наполненных пленок на основе полиэтилена, полученных из композиций, модифицированных ультразвуковым воздействием в процессе экструзии.

5. Показано, что одновременное введение в полиэтилен поликапролактона до 10% (об.) и модифицированного крахмала, а также использование ультразвуковой обработки при экструзии, приводит к ускорению процесса биоразложения на 20-30%.

6. Методом аппроксимации спрогнозированы сроки биоразложения разработанных материалов. Определено, что использование в качестве наполнителя отходов АПК в количестве 40%, позволяет получать биоразлагаемые пленки со сроком разложения 8 лет. Установлено, что срок разложения при компостировании пленок, содержащих модифицированный крахмал в количестве 40%, и полученных с применением УЗ обработки расплавов, составляет 5 лет. Добавление к ПЭ композициям, содержащих модифицированный крахмал, поликапролактона в количестве 10%, ускоряет процесс разложения на 6 месяцев.

7. Разработаны и предложены технологические режимы получения биоразлагаемых полиэтиленовых пленок на плоскощелевом экструдере, снабженном установкой для ультразвуковой обработки: температура по зонам экструдера Т1 – 120 °С, Т2 – 130 °С, Т3 – 150 °С, Т4 – 160°С; частота ультразвуковых колебаний 22,4 кГц. Выпущена опытно-промышленная партия биоразлагаемых полимерных материалов на разработанной опытно-промышленной установке ООО «Руспласт».

#### **4. Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора**

Полученные в работе сорбционные, деформационно-прочностные и реологические зависимости исследуемых систем и влияние на них ультразвуковой обработки имеют как фундаментальную ценность, так и могут быть полезны при производстве биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиолефинов.

Возможность получения биоразлагаемых полимерных композиций, модифицированных ультразвуковой обработкой в процессе экструзии подтверждается актами о выпуске опытных партий в ООО «Руспласт».

#### **5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Полученные результаты диссертационного исследования Романовой

В.А. могут быть использованы при проведении научно-исследовательских работ, связанных с разработкой биоразлагаемых полимерных композиций, модифицированных ультразвуковой обработкой в процессе экструзии, в следующих научных и учебных учреждениях: «Тамбовский государственный технический университет» (г. Тамбов); «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик»» (г. Москва), ООО «Руспласт» (г. Москва), Компания ЕвроТек (г. Москва) и др.

## **6. Замечания**

Вместе с тем следует отметить, что по содержанию диссертационной работы имеются следующие замечания:

1. Для получения более полной информации о биоразложении следовало бы охарактеризовать конечные продукты разложения исследуемых систем по истечении спрогнозированных в работе сроков. Не происходит ли просто разрушения исходных систем на дисперсные структуры, являющимися плохо биоразлагаемыми микропластиками?
2. В диссертационном исследовании автор не учитывает влияния ориентации в расплаве макромолекул и наполнителя в процессе экструзии на анизотропию свойств пленок исследуемых систем.
3. Из доклада и текста диссертации осталось непонятным, как изменяется структура полиэтилена при ультразвуковой обработке. Вопрос возникает в связи с разницей между значениями прочностных характеристик исходного полиэтилена до и после ультразвуковой обработки, превышающей погрешность измерения.
4. В диссертационном исследовании следовало бы сорбционные исследования водопоглощения довести до получения равновесных значений сорбционной емкости.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Таким образом, представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой, на основании проведенных автором исследований, получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научно-технической задачи в области разработки биоразлагаемых полимерных композиций, модифицированных ультразвуковой обработкой в процессе экструзии, вносящей значимый вклад в развитие полимерной промышленности и решение ряда экологических проблем.

Рассматриваемые в диссертации Романовой В.А. задачи охватывают вопросы, включенные в паспорт специальности 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов в части формулы: п.2 Физико-химические основы технологии получения композитов и изделий на их основе, включающие стадии смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств; п.3 Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе в зависимости от состава композиций и их структуры механическими, электрофизическими, оптическими, термическими -механическими и др. методами. В части области исследований: п.2 Полимерные материалы и изделия; получение композиций, прогнозирование свойств, исследования в направлении прогнозирования состав – свойства, гомогенизация композиции, процессы изготовления изделий и модификация.

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции).

Соискатель Романова Валентина Александровна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Доклад соискателя был заслушан и обсужден на заседании лаборатории структурно-морфологических исследований 03 марта 2021 г., протокол № 02-2021.

Заведующий лабораторией  
структурно-морфологических исследований  
канд. хим. наук (02.00.04)

Шапагин А.В.

Подпись заверяю  
Ученый секретарь ИФХЭ РАН

Гладких Н.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук

119071 Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
Телефон: + 7 (495) 955 44 87  
e-mail: dir@phyche.ac.ru