

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

*Романовой Валентины Александровны*

*на тему «Биоразлагаемые полимерные композиции, модифицированные  
ультразвуковой обработкой в процессе экструзии»,*

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов»

**Актуальность работы.** Известно большое количество работ, посвященных созданию биоразлагаемых полимерных материалов, описывающих способы их получения и сферы их применения. Проблема создания биodeградируемых систем для снижения времени биоразрушаемости еще не решена окончательно.

В частности, при создании биоразлагаемых полимерных композиций на основе синтетических полимеров используют обычно природные наполнители, например, крахмал, который обычно вводится в материал не менее 20%, что неизбежно влияет на технологические и эксплуатационные характеристики готовых изделий и пленок.

Проведенные исследования по изучению структуры и свойств полимерных композиций при воздействии ультразвука на их расплавы показали важность равномерного распределения компонентов в полимерной системе, приводящего к улучшению физико-механических свойств получаемых композитов.

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.

Работа Романовой В.А. направлена на исследование биоразлагаемых полимерных композиций, модифицированных ультразвуковой обработкой в процессе экструзии. Полимерные композиционные материалы получали на созданной сотрудниками МГУПП уникальной установке – экструдер с ультразвуковой обработкой расплавов при частоте ультразвуковых колебаний 22,4 кГц.

Для реализации выбранного направления исследований диссертанту необходимо было разработать методический подход, который опирался на базовые закономерности в области формирования высоконаполненных полимерных материалов на основе полиэтилена и биodeградируемого наполнителя.

В процессе получения экспериментальных результатов использованы современные методы исследования, включающие электронную и оптическую микроскопии, методы определения физико-механических и реологических свойств.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа имеет классическое построение и состоит из введения, трех глав, в которых отражены результаты теоретических и экспериментальных исследований, выводов и библиографического списка цитируемой литературы, включающего 169 ссылок. Объем диссертации составляет 127 страниц, включая приложение, диссертация содержит 29 рисунков и 26 таблиц.

**Во введении (стр.4-9)** обоснована актуальность выбранной темы. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Определена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (стр.10-42) 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 (экспериментальная часть) (стр.42-54) приведены характеристики объектов исследования и схемы лабораторных установок для получения композиций в виде гранул и пленок. Представлены технологические параметры получения образцов на экструдере с ультразвуковой обработкой расплавов и экструдере с плоскощелевой головкой, описаны методы экспериментальных исследований.

Экспериментальные образцы полимерных композиций получали на основе полиэтилена и отходов агропромышленного комплекса с содержанием последних от 10 до 40 %, бентонита – 2%; а также на основе модифицированного крахмала (от 0 до 60 % (об.)) и полиэтилена; крахмал (до 50 %), полиэтилен и поликапролактона (от 5 и 10 % (об.)).

В третьей главе (Результаты и их обсуждение) (стр. 55-98) представлены результаты исследований свойств полимерных композиционных материалов (ПК), обладающих способностью к биоразложению, и полученных с применением ультразвуковой обработки расплавов и без нее.

На первом этапе работы проведены исследования полиэтиленовых композиций, содержащих отходы агропромышленного комплекса. Определено, что увеличение количества отходов АПК в полиэтилене, независимо от вида, приводит к снижению показателя текучести расплавов (ПТР) композиций. Установлено, что деформационно-прочностные характеристики и водопоглощение пленок при одинаковом составе примерно в 1,5-2 раза больше, чем у контрольных образцов. Выявлено, что за 6 месяцев компостирования для пленки, содержащей 40% отходов АПК, и полученной с УЗ обработкой полимерной композиции, снижение массы составило 8-9%, по сравнению с контрольными образцами – снижение массы не более 5%.

Далее проводили исследование полиэтиленовых композиций, содержащих модифицированный крахмал. Установлено, что УЗ обработка приводит к увеличению ПТР примерно на 30-40% по сравнению с контрольными образцами при одной и той же концентрации модифицированного крахмала. Определено, что увеличение физико-механических свойств в интервале содержания наполнителя от 10 до 30 % (об.). Установлено, что у пленок, полученных при применении УЗ, показатель относительного удлинения при разрыве в процессе компостирования изменяется в большей степени, чем у пленок, содержащих аналогичное количество наполнителя, но полученных без воздействия на расплавы УЗ. При этом, чем выше содержание крахмала в ПЭ, тем заметнее этот эффект. Так, например, при содержании крахмала 40 % в пленках, полученных с УЗ обработкой при экструзии, изменение относительного удлинения при разрыве за 6 месяцев составляло 58%, а для пленок такого же состава без обработки расплава – 49 %. Таким образом, УЗ обработка расплавов крахмалонаполненного полиэтилена приводит к увеличению 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. За 6 месяцев компостирования у пленок на основе ПЭ и ПКЛ, содержащих 50-60% крахмала, изменение показателя относительного удлинения при разрыве составило 70-85%, что является положительным критерием для создания биоразлагаемых полимерных материалов.

Проведенные исследования позволили сделать рекомендации к внедрению технологии получения биоразлагаемых полимерных материалов. Выпущена опытно-промышленная партия биоразлагаемых полимерных материалов на разработанной опытно-промышленной установке ООО «Руспласт».

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

- Установлено, что ультразвуковая обработка расплавов полимерных композиций на основе полиэтилена и наполнителей, обладающих способностью к биоразложению, способствует равномерному распределению последнего в полимере, что приводит к увеличению деформационно-прочностных характеристик и водопоглощения.

- 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.

- Доказано, что введение поликапролактона до 10% (об.) в полиэтиленовые композиции, содержащие модифицированный крахмал и полученные с использованием ультразвуковой обработкой при экструзии, приводит к ускорению процесса биоразложения на 20-30%.

Рассматриваемая работа имеет также и **практическую значимость**, заключающуюся в разработке технологии производства биоразлагаемых полимерных пленок, полученных при воздействии ультразвука на их расплавы в процессе экструзии с внедрением на предприятии ООО «Руспласт».

Основные результаты, полученные автором, представляют интерес для специалистов, работающих в области исследований и переработки полимерных материалов, и могут быть использованы рядом ведущих отечественных научно-исследовательских организаций

(«Тамбовский государственный технический университет» (г. Тамбов), ООО «ЕвроХим» (г. Москва) и др.).

**Личный вклад** соискателя заключается в выборе объектов и методов испытаний, проведении комплексных исследований, в обработке и анализе полученных данных, формулировании выводов и заключения работы.

**Достоверность** представленных в работе данных обеспечивается привлечением современных методов исследования таких как: электронная и оптическая микроскопии, методы определения физико-механических и реологических свойств, современные методы статистической обработки экспериментальных данных. Сопоставимость полученных количественных характеристик с известными литературными данными и воспроизводимость полученных результатов также подтверждает их достоверность.

**Публикации и апробация работы.** Основные результаты исследований опубликованы в 10 печатных работах, в том числе в 4-х публикациях в изданиях, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации в период с 2017 по 2020 год ежегодно докладывались на международных научных конференциях.

В качестве **замечаний** можно отметить:

1. К сожалению в литературном обзоре работы в недостаточной мере отражены работы в данном направлении российских ученых, в частности, работы лаборатории проф. Т.Г. Воловой в Сибирском федеральном университете (г.Красноярск), опубликовавшей десятки статей и целый ряд монографий на русском и английском языках, касающихся получения и свойств одной из основных групп биоразлагаемых полимеров – полигидроксиалканоатов.

2. На графиках, приведенных в диссертации не проставлены экспериментальные точки и интервалы точности, с которой они получены.

3. К работе имеется ряд мелких замечаний-

- не расшифрованы технические названия некоторых используемых веществ (Ирганокс, Иргафос и др),

- не верно описан процесс получения полилактида (стр.13).

- в работе имеется ряд неудачных выражений.

Однако, указанные недостатки не влияют на общую положительную оценку работы, представляющей собой завершенное комплексное исследование в области, представляющей практический интерес, и обладающее несомненной научной новизной.

Автореферат к диссертации полностью отражает существо работы и содержит основные результаты экспериментальных исследований.

Научные положения, выводы и практические рекомендации, сформулированные в диссертации, являются достаточно обоснованными и убедительно подтверждаются совокупностью экспериментальных данных.

**Заключение.** По результату рецензирования представленной к защите работы Романовой Валентины Александровны можно сделать следующее заключение – диссертация является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой можно квалифицировать как решение научно-технической задачи по разработке технологии 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.

На основании изложенного, рецензируемая диссертационная работа по актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов полностью 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.), а ее автор – Романова Валентина Александровна, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Профессор кафедры биоматериалов,  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, д-р хим. наук  
(02.00.06), профессор



Штильман Михаил Исаакович

« 15 » 03 2021 г.

Адрес организации:

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,  
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9. Тел.: +7 (499)972-48-08. E-mail:  
shtilmanm@muctr.ru

Подпись проф. М.И. Штильмана удостоверяю  
Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева  
канд. техн. наук, доцент



Калинина Н.К.