

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Шмаковой Натальи Сергеевны
на тему «Влияние ультразвука на получение полиэтиленовых пленок с
антимикробными свойствами»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и
композитов»

Актуальность работы. Придание полимерным материалам бактерицидных и антимикробных свойств является одним из приоритетных направлений развития науки и техники России и направлено на пролонгацию сроков хранения сельскохозяйственного сырья и готовой пищевой продукции. Ухудшение экологической обстановки и значительный рост нежелательной микрофлоры приводит к необходимости разработки упаковочных полимерных материалов, обладающих антимикробными свойствами. Достижение эффекта антимикробности полимерных материалов в большинстве случаев связано с введением в них антимикробных добавок различной химической природы, таких как серебро, медь, бетулин, дигидрокверцетин, различных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для улучшения совместимости полимеров с добавками используются и разрабатываются различные методы модификации, такие как: химическая, физическая, физико-химическая. Одним из перспективных методов физической модификации является воздействие на полимеры ультразвукового поля.

Поэтому тематика диссертационной работы Шмаковой Н.С., посвященной исследованиям влияния ультразвукового воздействия на получение антимикробных упаковочных материалов является актуальной и своевременной.

Цель работы. Исследование влияния антимикробных добавок и ультразвуковой обработки расплавов полиэтилена (ПЭ) на физико-химические свойства пленочных материалов для упаковки и пролонгации сроков хранения пищевой продукции

Структура и объем работы. Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованных источников и приложений. Диссертация изложена на 101 странице печатного текста и содержит 22 рисунка и 14 таблиц. Список литературы включает 146 наименований отечественных и зарубежных авторов. Содержание полностью соответствует теме, целям и задачам работы. Принципиальных замечаний к оформлению диссертации и автореферата не имею.

Во «Введении» автор определяет актуальность, цель и задачи поставленного исследования, а также кратко излагает полученные результаты, составляющие научную новизну, практическую и теоретическую значимость работы.

В литературном обзоре достаточно полно изложены и проанализированы имеющиеся в отечественных и зарубежных литературных источниках данные,

относящиеся к вопросам применения катионных ПАВ в синтезе и переработке полимеров, их особенности и действие на микроорганизмы. Рассмотрены основные направления создания антимикробной упаковки для пищевых продуктов. Изучен спектр антимикробных добавок различной химической природы для модификации полимерной упаковки. Рассмотрены вопросы использования ультразвуковой обработки с целью направленной модификации свойств полимеров.

Из литературного обзора следует, что для создания полимерных материалов с антимикробными свойствами применяют добавки различной химической природы, которые вводят разными способами. Целесообразно введение в полимерные материалы наночастиц и ионов серебра, добавок на основе природных компонентов, в том числе бетулина, и катионных ПАВ, отличающихся составом и строением.

В экспериментальной части работы приводится обоснование выбора объектов исследования и их основные характеристики. Автором проведен синтез катионных ПАВ, содержащих два гидрофобных радикала при различном расположении по отношению к атому азота. Из синтезированных ПАВ выбраны наиболее подходящие для совместной переработки с полиэтиленом высокого давления марки Казпэлен 15813-20 (ПЭ). В данной части работы представлена лабораторная установка для получения полимерных образцов, модифицированная ультразвуковой виброприставкой, установленной на экуструзионной головке экструдера и приведены температурные режимы переработки получаемых антимикробных полиэтиленовых пленок.

В диссертационной работе автором применялись современные методы экспериментальных исследований, направленные на всестороннее изучение свойств полученных образцов, в том числе был использован ряд методов и методик определения антимикробных свойств и грибостойкости разработанных материалов.

В третьей части диссертации «Результаты и их обсуждение» автор приводит результаты исследований влияния ультразвукового воздействия на свойства антимикробных полиэтиленовых пленок различного состава.

В результате проведенных исследований выбранных антимикробных добавок (моно- и бис-четвертичные соли аммония, наночастицы серебра, бетулин) было установлено, что наиболее эффективной с точки зрения влияния на бактериостатические и фунгицидные свойства ПЭ является бетулин. Модифицированная бетулином полиэтиленовая композиция соответствует санитарно-гигиеническим нормам. Однако с увеличением содержания бетулина от 0,5 до 5 об% наблюдается снижение показателя текучести расплава, разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения образцов полиэтиленовых композиций.

Н.С. Шмаковой было установлено, что ультразвуковая обработка на стадии экструзии способствует повышению показателя текучести расплава ПЭ, модифицированного бетулином, на 25-40% и приводит к увеличению показателей деформационно-прочностных характеристик антимикробных пленок по сравнению с образцами, полученными без ультразвуковой обработки.

Анализ микрофотографий полимерных пленочных материалов показал снижение степени агломерации частиц антимикробного модификатора и его более равномерное распределение в полимерной матрице при воздействии ультразвука на расплавы полимерных композиций.

В работе автором определена зависимость сроков хранения различных пищевых продуктов, упакованных в полиэтиленовые пленки, содержащие различное количество бетулина, которые были получены из расплавов, обработанных на стадии экструзии ультразвуком. Установлено, что увеличение срока хранения пищевых продуктов наблюдается при содержании бетулина в количестве 2 об% и более.

Разработанная автором технология получения антимикробных полиэтиленовых пленок, прошла успешную апробацию в промышленных условиях, что подтверждается актом о выпуске опытных партий на предприятии ООО «Руспласт».

Научная новизна рецензируемой работы заключается в следующем:

- предложен комплексный подход к разработке высокоэффективного пленочного материала, полученного методом экструзии на основе полиэтилена, заключающийся в научно-обоснованном выборе антимикробных модифицирующих добавок и применении ультразвуковой обработки расплава полимера, обеспечивающих его эффективное использование в качестве упаковочного решения для увеличения сроков хранения пищевой продукции;

- с учетом технологических особенностей переработки расплавов полиэтилена, разработаны и предложены рецептурные составы и параметры их ультразвуковой обработки в процессе экструзии, симбатно влияющие на равномерность распределения антимикробных добавок в полимерной матрице и увеличение показателей деформационно-прочностных свойств пленок;

- установлена взаимосвязь между морфологией полиэтилена, модифицированного бетулином, и воздействием ультразвуковой обработки на расплав полимера, а также влияние малых количеств бетулина на сохранение бактериостатических и фунгицидных свойств композиций полиэтилена.

Практическая значимость. В результате проведенных исследований доказана эффективность использования ультразвукового воздействия в процессе производства антимикробных полиэтиленовых пленок, содержащих бетулин в качестве антимикробной добавки., что подтверждается актом о выпуске опытных партий на предприятии ООО «Руспласт».

Степень достоверности полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку основывается на многократной воспроизводимости полученных результатов, а также применении современных методов исследования, таких как: сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, капиллярная вискозиметрия, методов определения деформационно-прочностных характеристик, а также современных методов статистической обработки экспериментальных данных.

Апробация работы. Результаты работы докладывались автором на научной сессии секции коллоидной химии и физико-химической механики Научного совета по физической химии РАН «Применение поверхностно-

активных веществ в сельском хозяйстве: производство и переработка сельхозпродукции» в 2009г., г. Белгород; на научной сессии секции коллоидной химии и физико-химической механики Научного совета по физической химии РАН «Поверхностно-активные вещества в технологических процессах» в 2010г., г. Москва; на I, II и III всероссийском симпозиуме по поверхностно-активным веществам (с международным участием) «От коллоидных систем к нанохимии» в 2011г., 2013г. и 2015 г., г. Казань, г. Москва и г. Санкт-Петербург; на VIII, IX и X Международных научных конференциях студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» в 2010, 2011 и 2012 г., г. Москва; на Московской международной научно-практической конференции «Фармацевтические и биомедицинские биотехнологии» в 2012г., г. Москва; на VI и VII Московском международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» 2011 и 2013г., г. Москва; на международной научной конференции студентов и молодых ученых «Экологически безопасные ресурсосберегающие технологии и средства переработки сельскохозяйственного сырья и производства продуктов питания» в 2009г., г. Москва и других.

Публикации. Основное содержание работы достаточно полно отражено в публикациях и изложено в виде 5 статей в рецензируемых научных изданиях рекомендованных ВАК, 1 патента РФ, 2 статей в российских и зарубежных изданиях и 10 тезисов докладов на конференциях различных уровней.

По диссертационной работе Шмаковой Н.С. имеются следующие замечания:

1. Автором синтезировано более двадцати катионных ПАВ (свойства двадцати девяти приведены в таблицах 2.1 и 2.2). Было бы целесообразно привести в экспериментальной части краткое описание методик их синтеза.

2. На с. 47 приведены структурные формулы катионных ПАВ, выбранных для проведения дальнейших исследований. Автор указывает, что выбор осуществлялся с учетом температурного диапазона, при котором проводилась экструзия композиций ПЭ. Однако ТМ-120 не был ранее описан в тексте работы и его температура плавления неизвестна. А взятый для сравнения ЦТАБ (моно-четвертичный ПАВ) имеет температуру плавления 240 °С. Следовательно, при выбранных температурных условиях экструзии он оставался в нерасплавленном виде. Неясно, почему не были выбраны в качестве модификаторов ПЭ другие синтезированные ПАВ (например, МФ 150, МФ-120/12, ЭД-110 и другие), имеющие подходящие температуры плавления. Вместо этого, проведя значительную работу по синтезу ПАВ, автор сосредоточился на исследовании бетулина – биологически активной добавки природного происхождения, представляющей собой многокомпонентную смесь веществ, температура плавления которой (с. 47) составляет 240-260 °С.

3. На рисунках 3.10 и 3.11 не указаны толщины испытанных пленок. Не показаны доверительные интервалы, что не позволяет с полной уверенностью судить о том, действительно ли происходит повышение разрушающего напряжения при растяжении при воздействии ультразвука на композицию ПЭ с бетулином. Автор также не приводит объяснения повышения одновременно и

прочностных и деформационных свойств композиций после ультразвукового воздействия.

4. Для выпуска композиции на предприятии ООО «Руспласт» была рекомендована композиция, содержащая стабилизатор – «Ирганокс-1010», однако в работе не представлены результаты исследований по ее влиянию на полиэтиленовую композицию, модифицированную бетулином.

5. Отсутствует оценка экономического и экологического эффекта от применения битулина в качестве антимикробной добавки в сочетании с ультразвуковой обработкой полученных модифицированных композиций ПЭ по сравнению с уже имеющимися на рынке аналогами, применяемыми в качестве материалов для упаковки пищевых продуктов.

6. В таблицах 3.1-3.3 и 3.6 и в подписях к рисункам 3.1-3.8 отсутствует указание на содержание добавок, вводимых в состав ПЭ композиций, что не позволяет объективно анализировать результаты исследований.

7. В тексте диссертации имеются опечатки и неточности формулировок.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы Шмаковой Н.С. Результаты и выводы, сделанные на основании большого и тщательно выполненного эксперимента, не вызывают сомнений и возражений.

Автореферат диссертации и публикации в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

По результатам рецензирования представленной к защите работы **Шмаковой Натальи Сергеевны** можно сделать следующее заключение – диссертация является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой можно квалифицировать как решение научно-технической задачи в области создания полиэтиленовых пленочных материалов с антимикробными свойствами, что имеет большое значение для развития современной упаковочной отрасли и решения проблем долгосрочного хранения пищевой продукции.

Рассматриваемые в диссертации Шмаковой Н.С. 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 и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров и связующих, смешение и гомогенизацию композиций, изготовление заготовок или изделий, их последующей обработки с целью придания специфических свойств и формы; п. 3 Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, молекулярно-массовых характеристик, коллоидных свойств системы полимер – пластификатор – наполнитель в зависимости от состава композиций и их структуры химическими, механическими, электрофизическими, электромагнитными, оптическими, термическими-механическими и др. методами. В части области исследований: п. 2 Полимерные материалы и изделия; пластмассы, волокна, каучуки, покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства, гомогенизация композиции,

процессы изготовления изделий (литье, формование, прессование, экструзия и т.д.), процессы, протекающие при этом, последующая обработка с целью придания специфических свойств, модификация, вулканизация каучуков, отверждение пластмасс, синтез сетчатых полимеров.

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 Шмакова Наталья Сергеевна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

Доцент кафедры «Технологии переработки пластмасс» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кандидат технических наук (05.17.06), доцент

Олихова Юлия Викторовна

22 марта 2021 г.

Подпись Ю. В. Олихова

УДОСТОВЕРЯЮ

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

РХТУ им. Д.И. Менделеева



(Н. К. Комиссаров)

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел.: 7(499)978-97-96

e-mail: yuolihova@muctr.ru