

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Васильева Ильи Юрьевича

на тему: **«СОЗДАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПРИДАНИЕМ ИМ
СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМОСТИ»**

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

Актуальность работы. Производится большое количество синтетических полимерных изделий, большая часть которых используется в упаковочной отрасли и после одноразовой эксплуатации утилизируются, путем захоронения на свалках и полигонах. К таким изделиям относятся: одноразовая посуда, тара, полимерные пакеты, упаковочные материалы. Вышеперечисленные изделия не подвержены разложению под действием факторов окружающей среды и, накапливаясь на свалках и полигонах, причиняют вред экосистеме и ухудшают здоровье человека.

Среди синтетических пластмасс наиболее часто используемые для производства упаковочных материалов являются полиолефины, которые, как известно, являются биостойкими полимерами, со сроком разложения около 300 лет. Существующие на сегодняшний момент биоразлагаемые материалы производятся в Германии, Японии, Южной Кореи, однако, технологий по их изготовлению, а также российских предприятий, позиционируемых на их выпуске в России до конца не налажено, а их приобретение для нужд отечественной упаковочной индустрии в условиях санкций невозможно.

Это обуславливает актуальность разработки собственной технологии производства биоразлагаемых полимерных материалов, которые возможно производить в России, проведения экспериментальных исследований по изучению химического состава, фазовой структуры, физико-химических свойств и самого технологического процесса, используя отечественное сырье и материалы.

В связи с этим, диссертационная работа Васильева И.Ю., целью которой является разработка рецептурно-технологических параметров изготовления термопластичных крахмалов, а также смесевых композиций при добавлении полиэтилена низкой плотности для полимерных композитов, характеризующихся свойством биоразлагаемости, является актуальной научно-практической задачей.

Представленная к защите диссертационная работа выполнена в лаборатории испытаний полимерных пленок кафедры «Инновационные

материалы принтмедиаиндустрии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет».

Диссертация выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки, техники и технологий в Российской Федерации в рамках гранта «Конкурс на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре» (проект № 19-33-90284\19).

Структура и объем работы. Диссертационная работа Васильева И.Ю. сформирована по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов по работе и списка используемых источников, который включает 231 ссылку. Диссертационная работа содержит 53 рисунка, 11 таблиц, 1 приложение. Полный объем диссертационной работы изложен на 135 страницах машинописного текста. По объему и структуре диссертационная работа соответствует всем общепринятым требованиям.

Во введение диссертационной работы Васильев И.Ю. обосновывает актуальность темы исследования, формулирует цель и задачи экспериментальных исследований, научную новизну и практическую значимость результатов работы, их достоверность и обоснованность, приводит методы исследования и апробацию их результатов, представляет основные положения, выносимые на защиту, охарактеризовывает публикации, структуру и объем диссертации.

Литературный анализ состояния проблемы представляет собой информационный обзор по теме диссертации. В литературном обзоре автор рассматривает современное состояние научных разработок в области биоразлагаемых полимерных материалов в России, после чего определяет их недостатки, и находит узкие места и достаточно подробно рассматривает возможные виды наполнителей, которые используются в диссертационной работе как модификаторы для придания полимерным композитам свойства биоразлагаемости.

Особое внимание автор уделил структуре крахмала и аргументировано охарактеризовал перспективные полисахариды, наиболее подходящие для изготовления биоразлагаемых полимерных материалов в смесевых композициях с полиэтиленом, исходя из морфологических и гранулометрических свойств крахмалов, а также их фракционного диапазона.

Примечательно то, что автор для изготовления биоразлагаемых полимерных материалов на основе синтетического полиолефина и природных полисахаридов выбрал технологию экструзии, так как данная технология в большинстве случаев используется для производства однослойных и многослойных полимерных пленочных материалов, что в реальных условиях

позволит производить разработанные композиты уже на существующем оборудовании полимерных производств, но с частичной их модернизацией. Анализ литературных данных подтвердил актуальность исследуемых вопросов диссертационной работы.

Таким образом, в соответствии с целью и задачами исследования, Васильевым И.Ю. была проделана большая комплексная работа, которая включает в себя разработку рецептурно-технологических параметров изготовления термопластичных крахмалов и смесевых композиций при использовании полиэтилена низкой плотности для придания им свойства биоразлагаемости.

Во втором разделе диссертационной работы Васильевым И.Ю. представлены и аргументированы объекты исследования. Экструзионная технология получения как термопластичных крахмалов на различной основе, так и дисперсно-наполненных композиций в сочетании с полиэтиленом низкой плотности. Для изучения структуры и свойств биоразлагаемых полимерных материалов использованы современные методы исследования: дифференциальная сканирующая калориметрия; оптическая, сканирующая электронная микроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, а также ГОСТИрованное лабораторное оборудование по определению физико-механических свойств, и лабораторные стенды по определению биоразложения компостированием в грунте и по методу Штурма.

В третьем разделе Васильевым И.Ю. представлены результаты проведенных исследований и их обсуждение. Для изготовления биоразлагаемых полимерных композиций автор диссертационной работы первоначально изготавливает термопластичные крахмалы, смешивая нативный крахмал различного происхождения (рисовый, кукурузный и гороховый), глицерин и сорбитол, после чего пропускает через экструдер, получая стренги термопластичного крахмала, после этого смешивает с полиэтиленом низкой плотности, варьируя соотношения полиэтилен/термопластичный крахмал, от 90:10 до 40:60 мас. %. Стоит отметить то, что автор в диссертационной работе приводит аналогичную технологию изготовления термопластичного крахмала, но, используя новый тип модификатора для термопластичного крахмала – моноглицерид.

Автор в диссертационной работе обосновывает преимущества выбора нового типа модификатора – моноглицерида, определяя физико-механические свойства стренг различного состава и подтверждает преимущество выбора моноглицерида сканирующей электронной микроскопией, обосновывая это тем, при использовании сорбитола формируется гетерогенная структура, при использовании моноглицерида – более гомогенная структура, что влияет на увеличение физико-механических свойств как термопластичного крахмала при

использовании моноглицерида, так и на смесевые композиции в сочетании с полиэтиленом.

Согласно рентгеноструктурному анализу и дифференциальной сканирующей калориметрии, автор обосновывает целесообразность перевода нативного крахмала в термопластичное состояние, при котором происходит необратимое разрушение зерен крахмала и формируется их структурная модификация: декристаллизация исходного нативного крахмала, что влияет на процесс получения термопластичного крахмала – гомогенных расплавов композитов. Данная модификация термопластичных крахмалов позволила изготовить биоразлагаемые композиции на основе полиэтилена и термопластичного крахмала при введении в полимерную матрицу последнего до 60 мас. % при этом сохранить желаемый уровень физико-механических свойств и ускорить процесс биоразложения, что приносит неоспоримый вклад в практическую значимость диссертационной работы. В этой части диссертационной работы Васильевым И.Ю. определено, что УЗ обработка расплавов композитов, содержащих термопластичные крахмалы приводит к меньшему изменению физико-механических свойств в результате диспергирования агломерированных частиц термопластичного крахмала при смешении с расплавом полимера и к их равномерному распределению в матрице полиэтилена, что является неоспоримым подтверждением практической значимости УЗ модификации расплава композитов для создания полимерных биоразлагаемых материалов.

Определяя биоразложение разработанных композиций, автор диссертационной работы выбрал стандартизированные методы оценки биоразложения: метод Штурма и компостирования, причем метод компостирования для разработанных композиций автор осуществлял в биогумусе с почвенными микроорганизмами, которые в большинстве случаев встречаются в окружающей среде - *Aspergillus brasiliensis* и обосновал, что процесс биоразложения зависит как от количества введенного наполнителя, так и от его равномерного распределения в матрице полимера, что совершенно правильно связывает с улучшением диспергирования частиц наполнителя в полимерной матрице при воздействии ультразвука в процессе экструзии, позволяя получать практически бездефектные композиционные пленочные материалы.

Экспериментальная часть работы заканчивается данными ИК-спектроскопии, с помощью которой установлено, что в процессе биоразложения происходит фрагментация полимерной матрицы, инициируя тем самым его последующую деградацию, приводящую к разрушению образцов. На основании проведенных исследований предложены оптимальные составы разработанных композиций с предполагаемым сроком разложения.

Соискателем в соавторстве разработаны и запатентованы два патента на полезную модель биологически разрушаемой термопластичной композиции. Главное отличие патента заключается в рецептурно-технологических параметрах изготовления термопластичного крахмала для биоразлагаемых полимерных композиций при использовании нового модификатора – моноглицерида.

В заключении диссертационной работы сформулированы основные выводы, обобщающие результаты проведенного исследования. Представленные в диссертационной работе Васильева И.Ю. экспериментальные данные отличаются научной новизной и практической значимостью.

Научная новизна проведенных исследований заключается в представлении впервые полученных соискателем данных о том, что:

- установлена возможность перевода нативного крахмала в термопластичное состояние, путем его модификации новой пластифицирующей системой на основе смеси глицерина с моноглицеридом высших жирных кислот растительного происхождения (МГД).

- предложена рецептура и технологические параметры получения термопластичных компаундов на основе крахмала, глицерина и моноглицерида высших жирных кислот растительного происхождения (МГД) методом экструзионного смешения.

- проведена ультразвуковая обработка смесевой композиции на основе полиэтилена низкой плотности и разработанных термопластичных крахмалов при их переработке через расплав. Доказано, что воздействие ультразвука приводит к увеличению технологической совместимости полимеров, а также уменьшению размеров и лучшему диспергированию частиц термопластичных крахмалов в экструдированных пленках.

- доказано комплексное влияние термопластичных компаундов и ультразвукового воздействия на их смесевые композиции с полиэтиленом низкой плотности, приводящее к получению пленок со способностью к биоразложению.

Важным научно-практическим результатом представленной к защите диссертационной работы является разработка рецептуры и технологии получения композиционных пленочных материалов, модифицированных ультразвуковой обработкой расплавов смесевых композиций, обладающих способностью к биоразложению, на основе ПЭНП и термопластичных крахмалов различного происхождения с высокими показателями эксплуатационных свойств и способностью к биоразложению.

Практическая значимость подтверждена патентами на изобретения.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы Васильева И.Ю. представлено в автореферате и 10 печатных научных публикациях, из которых 4 статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и включенные в международную базу цитирования SCOPUS.

Результаты диссертационной работы докладывались на Международных и Всероссийских научных конференциях и опубликованы в 6 – материалах. Получены 2 патента на изобретения.

По содержанию диссертационной работы имеются замечания:

1. В диссертации представлен новый тип модификатора, который используется для изготовления термопластичных крахмалов - моноглицерид. Представлена химическая формула, но не указаны его свойства, чем аргументирован выбор этого модификатора?

2. В разделе объекты и методы исследования представлена молекулярная масса полиэтилена, однако, экспериментальных данных по определению этого параметра нет, как определяли данный параметр?

3. В разделе объекты и методы исследования представлено оборудование, на котором изготавливали термопластичные крахмалы и смесевые композиции с ПЭНП, почему выбран двухшнековый и плоскощелевой экструдеры?

4. В разделе результаты и их обсуждение представлены числовые данные ПТР, но нет графической зависимости, что было бы, на мой взгляд, показательнее для обсуждения.

5. В разделе результаты и их обсуждение представлена информация по проведению эксперимента на йодную реакцию, но нет микрофотографий, что было бы показательнее для обсуждения полученных результатов.

Диссертационная работа оформлена грамотно, результаты доказательны, материал систематизирован и четко изложен. Автореферат отражает основное содержание диссертации. Название работы, цель, задачи, актуальность, научная новизна, практическая значимость и выводы не противоречат друг другу.

Указанные выше замечания не влияют на общее положительное мнение по работе Васильева Ильи Юрьевича и не снижают ее достоинства и ценности.

Заключение. Диссертационная работа Васильева И.Ю. является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержатся новые научно обоснованные технологические решения в области переработки синтетических и природных полимеров в биоразлагаемые полимерные композиционные материалы, модифицированные ультразвуком при экструзии с ускоренным сроком разложения для отечественной полимерной и упаковочной промышленности.

Рассмотренные в диссертации вопросы соответствуют направлениям исследований, включенных в паспорт специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов:

Направление исследований п.1: Физико-химические основы технологии синтетических и природных полимеров, разработка рецептуры; процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии, суспензии, процессы в расплаве и твердой фазе, очистка готового продукта и его характеристика.

Направление исследований п.5: Оборудование, машины, аппараты химической и биотехнологической технологии получения и переработки синтетических и природных полимеров, волокон и композитов.

Направление исследований 6: Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки.

По актуальности, новизне, уровню выполнения, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), а соискатель, Васильев Илья Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология переработки синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент, д-р хим. наук, проф.
зав. лаб. физико-химии композиций
синтетических и природных полимеров ФГБУН
ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН


Анатолий Анатольевич

23.01.2024 г.

Ученый секретарь ИБХФ РАН

к.б.н.

 Скалацкая С.И.



Контактные данные: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук»

119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Тел.: +7(926)-558-37-24

e-mail: anatoly.popov@mail.ru