

ОТЗЫВ

официального оппонента д.т.н., профессора Бабкина Олега Эдуардовича
на диссертационную работу Волковой Ксении Васильевны
«Деградируемые полимерные композиционные материалы на основе ПВХ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Актуальность работы. Автор обосновывает актуальность выбранной темы исследования в тексте диссертации несколько расплывчато, делая основной акцент на востребованности поливинилхлорида в настоящее время. Автор описывает проблему утилизации полимерных отходов и изделий из поливинилхлорида как плохо решенную в настоящее время, что, в принципе, соответствует действительности – этот полимер малопригоден для повторного использования и практически не разлагается в окружающей среде, и предлагает решение – создавать на основе поливинилхлорида деградируемые композиции. В обосновании автор указывает, что традиционные методы утилизации требуют использования сложного технологического оборудования либо малоэффективны, а предлагаемое решение будет способствовать повышению безопасности окружающей среды за счет уменьшения времени деградации данного пластика.

Трудно отрицать данный подход, тем более, что он не нов, и в технологии полимеров достаточно широко востребован. Имеются разработки в области создания биodeградируемых композиционных материалов на основе полиэтилена (диссертация П.В. Пантюхова, Институт биохимической физики РАН, Москва, 2013). Проводят в этом же направлении исследования в Казанском национальном исследовательском технологическом университете (КНИТУ), где опубликовано ряд работ в области создания биodeградируемых пленочных материалов на основе синтетических и микробиологически синтезированных полимеров, а также искусственных полимеров – диацетатов целлюлозы (в т.ч. – монография Готлиб Е.М. и др., 2011 г.). В области деградации непосредственно поливинилхлорида также проводятся исследования, в том числе, например, в Нижегородском

университете им. Н.И. Лобачевского (опубл. работы в Вестнике данного университета за 2013 г.).

Волковой К. В. в работе рассмотрены два варианта создания деградируемого композиционного материала:

1) введение в полимерную матрицу биодобавок (крахмал, пектин), способствующих биодеструкции,

2) введение в полимерную матрицу минерального наполнителя (бентонит), приводящего к окислительной деструкции композита, и, как следствие, к его деградации.

Автором поставлен ряд задач исследования: установление влияния рецептурных добавок и технологических параметров получения на свойства пленок на основе поливинилхлорида; выявление взаимосвязи «состав–структура–свойство» для прогнозирования физико-механических параметров изделий на основе предлагаемых композитов; установление влияния УФ-облучения, плазмохимической обработки и компостирования на деградацию изделий на основе предлагаемых композитов; оценка эффективности использования предлагаемых композитов в качестве биodeградируемой упаковки. **Поставленные автором** задачи в диссертационной работе решены.

Работа изложена на 179 страницах и состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой в работе литературы, включающего 186 наименований, и приложений.

Во **введении** автор обосновывает актуальность направления исследования, описывает степень разработанности темы, формулирует цели и задачи исследования, ее новизну, теоретическую и практическую значимость, а также формулирует положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор научно-технической литературы в области создания деградируемых полимеров и вопросов их утилизации. Автор обобщает сведения о поливинилхлориде как

востребованном полимере и способах его получения, а также получения композиций на его основе, и способах создания деградируемых композиций.

Стоит отметить, что большая часть текста посвящена описанию вариантов применения изделий из поливинилхлорида, что и так очевидно, учитывая, что он входит в пятерку крупнотоннажных полимеров. В то же время, описанию вариантов создания деградируемых пластиков отведен гораздо меньший объем работы (п.1.4, с.40-45), хотя это должно было бы стать основой обзора. А если бы автор сравнил существующие наработки разных исследователей непосредственно для композиций на основе поливинилхлорида – было бы еще лучше, по крайней мере, это помогло бы объективно оценить вклад автора в решение этой глобальной проблемы.

На основе проведенного обзора автор формулирует цели и задачи исследования, а также пути их решения.

Во **второй главе** автор описывает объекты и методы исследования. Сомнительна формулировка названия главы: «Объекты и методы синтеза и исследования ПВХ композитов», судя по всему, автор допустил опечатку. Автор в работе использует высокоинформативные методы исследования: ИК-Фурье спектроскопию, оптическую микроскопию, дифференциально-сканирующую калориметрию, термомеханический и термогравиметрический анализ, потенциометрию, кондуктометрию и др. – это позволяет с достаточной степенью уверенности предположить, что полученные в работе результаты достоверны и воспроизводимы. К недостатку оформления главы можно отнести слишком краткое описание методик, порой сводящееся только к описанию оборудования. Странным является приведение в диссертационной работе фотографий промышленного оборудования (аппарата для сухого реактивного травления, ИК-Фурье спектрометра, оптического микроскопа и др.).

В **третьей главе** приведены основные результаты работы. В том числе, изучена технология изготовления полимерных композитов; проведены исследования влияния технологических параметров (время вальцевания, температура) на свойства полимерного материала; исследован выбор добавки и

влияние ее содержания на эксплуатационные характеристики (цвет, блеск, шероховатость, прочность) и деградацию пленок.

Данные инструментальных исследований (термогравиметрические кривые, ИК-спектры, термограммы дифференциального термического анализа) и основные зависимости выведены автором в приложениях.

Научная новизна работы связана с выявлением ряда зависимостей параметров технологии со свойствами получаемого материала и возможности его быстрой деградации. В частности, определен оптимальный временной интервал вальцевания пленки поливинилхлорида, модифицированного пектином, крахмалом и бентонитом; выявлена оптимальная концентрация наполнителя – пектина, крахмала и бентонита. В работе также выявлен аспект возможного управления морфологией поверхности наполненных пленок поливинилхлорида. Важным пунктом научной новизны является высказанная гипотеза о воздействии микроорганизмов и внешних факторов (влажность, температура) параллельно с процессами окислительной деструкции и дегидрохлорирования поливинилхлорида, что открывает новое направление исследований в области создания деградируемых полимерных материалов.

Практическая значимость работы связана с выявленными аспектами получения пленок наполненных поливинилхлоридов с функцией деградации, что актуально для ряда производств.

В частности, выявленная зависимость термических свойств ПВХ-композиций от времени вальцевания пленки, и определенные временные и температурные интервалы для получения ПВХ пленки с деградирующим наполнителем, актуально для производства упаковочной пленки.

Выявленная зависимость параметров получаемого композиционного полимерного материала от количества введенного деградирующего наполнителя и установленная оптимальная концентрация актуальны для производства изделий из поливинилхлорида.

Выявленное влияние ультрафиолетового и плазмохимического воздействия в аргон-кислородной среде на морфологию поверхности пленок

модифицированного деградирующим наполнителем поливинилхлорида актуально для мусороперерабатывающего производства.

Результаты исследований могут быть внедрены в производство в опытно-промышленном масштабе на предприятии ООО «Клекнер Пентапласт Рус», на котором была выпущена опытная партия разработанных полимерных композитных пленок на основе поливинилхлорида для использования в качестве упаковки, а в дальнейшем – на предприятиях, занимающихся выпуском полимерных (в том числе, упаковочных) материалов из поливинилхлорида.

С результатами, полученными в диссертации Волковой К. В., рекомендуется ознакомить научные организации, специализирующиеся в области получения и переработки полимеров и полимерных материалов: ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИНХС им.А.В. Топчиева РАН, ИрИХ СО им. А.Е. Фаворского РАН; учреждение высшего образования, занимающиеся подготовкой кадров в области химии и химической технологии высокомолекулярных соединений: РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Считаю, что Волковой К. В. были **решены** поставленные задачи исследования и **достигнута цель работы** – получение полимерных композиционных материалов на основе поливинилхлорида, способных к деградации. Результаты проведенных исследований отражены в **выводах** диссертационной работы. Автореферат диссертации в достаточной мере отображает содержание работы, положения, идеи и выводы.

Стоит отметить следующие **замечания**:

1. Автором в работе не обоснован выбор объектов исследования (пектин, крахмал и бентонит). Вопрос не возникает только касательно крахмала – это известный компонент деградабельных материалов, часто встречающийся в публикациях на тему создания материалов с ускоренным жизненным циклом. Почему выбраны пектин и бентонит?
2. Рассмотрены пленки, полученные при разном времени вальцевания: 2, 5 и 10 мин. Чем обоснован выбор времени вальцевания?

3. Вывод п. 3.4.3 «Прочностные характеристики ПВХ композиций, наполненных крахмалом» некорректен. В тексте работы на с.109 приведено: «Аналогично эффекту действия неорганических наполнителей, введение крахмала в состав пленок ПВХ способствует увеличению твердости, относительному удлинению образцов и уменьшению прочности материалов». При этом не приведены данные по исследованию твердости и относительного удлинения образцов. В п.2 (п.п.2.4.3 Исследование механических характеристик композитных материалов на основе ПВХ) методики измерения твердости и относительного удлинения даже не приведены, только прочность на прокол.
4. В методике 2.4.4. «Изучение биodeградации пленок» описаны объекты - *Lactobacillus bulgaricus* 298, *Paecilomyces carneus* (п.п. 2.4.4.1. с.59-60). В п.3.7. «Изучение деградации ПВХ пленок» приведены зависимости на рис. 3.60-3.71 и в табл. 3.6-3.8, и не указано, для какого из используемых микроорганизмов они получены. А со с. 130 в тексте идет ссылка уже на *Escherichia coli* (на него же ссылка в описании рис. 3.72), описания которого как объекта исследования нет в методике 2.4.4. Что в итоге исследовалось?
5. Чем обоснован выбор грибов *Paecilomyces carneus* для изучения деградации ПВХ пленок, модифицированных принципиально разными добавками? Известно, что активность микромицетов зависит от вида добавки.
6. Часть рисунков не информативна. Рис. 3.3 - в подписи к рисунку не расшифрованы цифровые обозначения времени вальцевания (!;2;3). Рис. 3.6 сопровождается выводом об ухудшении внешнего вида материала при температуре 170°C, при этом не представлено сравнение с видом пленки при другой температуре (165°C). Рис. 3.13, 3.14, 3.17, 3.18 не содержат «начальной точки» - значения исследуемых параметров пленок без наполнителей (0 мас.% наполнителя), что не дает полной картины влияния наполнителя. Рис. 3.13, 3.14, 3.17, 3.18 представлены в оригинальной форме, без обозначения оси ординат и размерности параметров. Рис. 3.20, 3.21 - в подписи к рисункам и в пояснении в тексте работы не указан вид

использованного бентонита. Рис. 3.22, 3.36, 3.38 – текст в поле рисунков нечитабелен.

7. В работе есть погрешности в представлении данных (табл. 3.10. с. 137 – в одной таблице приведены данные разной разрядности: округление у ряда значений до 0,01, встречаются значения с округлением до 0,001).

Общее впечатление от диссертационной работы Волковой К. В., несмотря на отмеченные недостатки, остается удовлетворительным. Очевидно, что проведенная автором работа является завершенной и изложенной в доступной для понимания специалистами форме. Это свидетельствует о том, что соискатель Волкова К. В. является сложившимся исследователем в области химии и химической технологии полимерных материалов, способной ставить и решать научные и прикладные задачи.

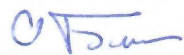
Достоверность представленных в работе материалов подтверждается использованием высокоинформативных независимых методов исследования (ИК-Фурье спектроскопия, оптическая микроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия и др.), которые взаимно дополняют и подтверждают полученные исследователем экспериментальные результаты.

Результаты диссертационной работы опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК Российской Федерации и доложены на конференциях международного и всероссийского уровня. По результатам исследования подана заявка в соавторстве на получение патента РФ – «Способ определения устойчивости материалов биodeградации», авторы: В. С. Сибирцев, М. В. Успенская, К. В. Волкова (заявка № 2017138370 от 03.11.2017 г.)

Работа Волковой Ксении Васильевны по своей актуальности, новизне, объему выполненных экспериментов, достоверности полученных результатов **соответствует** требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям на

соискание ученой степени кандидата технических наук. В ней решена задача создания деградируемых полимерных композитов на основе ПВХ (разработаны физико-химические основы технологии получения деградируемых полимерных композитов на основе ПВХ), а ее **автор** Волкова Ксения Васильевна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

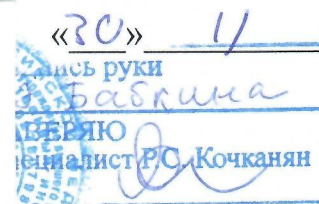


Олег Эдуардович Бабкин

«30» 11 2018 г.

доктор технических наук, профессор

профессор кафедры фотографии и народной художественной культуры
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный институт кино и
телевидения»



Данные организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения»

Адрес: 191119, Санкт-Петербург, ул. Правды, 13; <https://www.gukit.ru/>

тел.: (7)9215626773, e-mail: obabkin@gukit.ru