

Отзыв

официального оппонента д.х.н. Роговиной Светланы Захаровны
на диссертационную работу Волковой Ксении Васильевны
«Деградируемые полимерные композиционные материалы на основе ПВХ»
на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертационная работа К.В. Волковой посвящена созданию полимерных композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ), способных деградировать под действием окружающей среды. Актуальность данной темы обусловлена все возрастающим количеством полимерных отходов и, как следствие, возникающими экологическими проблемами, требующими своего скорейшего решения.

Для утилизации полимеров наиболее эффективным и экономичным является метод, основанный на смешении синтетических и природных полимеров, причем для этих целей обычно используют природные полисахариды, такие как целлюлоза, крахмал, хитин и его деацетилированное производное хитозан.

Биоразлагаемые полимерные композиции получают, главным образом, на основе таких многотоннажных полимеров как полиэтилен высокого и низкого давления, полипропилен и др. Изготавливаемые из них изделия используются в качестве упаковочных материалов, посуды одноразового использования и т. д.

Сложность создания биоразлагаемых композиций на основе ПВХ связана с наличием в полимерной цепи заместителя хлора. В результате протекания реакции дегидрохлорирования, сопровождающейся выделением HCl и образованием двойной связи, дальнейшей деструкции полимерной цепи, как это имеет место, например, в случае полиэтилена или пропилена, не происходит. Именно с этим обстоятельством связано практически полное отсутствие работ, посвященных созданию биоразлагаемых композиций на основе ПВХ.

В то же время в результате разрушения композиционных пленок ПВХ, содержащих наполнители различной природы, под воздействием факторов внешней среды (почвенные микроорганизмы, вода, солнечный свет и т. д.) происходит их механическое разрушение, приводящее к образованию порошков и, таким образом, облегчающее их последующую утилизацию.

В этой связи получение методом вальцевания деградируемых композиций ПВХ с полисахаридами крахмалом и пектином, а также с природной глиной бентонитом, установление зависимости между условиями проведения процесса и характеристиками образующихся продуктов, исследование комплекса их механических, физико-химических, термических свойств и способности к деградации с учетом влияния плазмохимической и УФ-обработки представляет значительный интерес, поскольку способствует расширению существующих представлений о свойствах и поведении композиций ПВХ, содержащих наполнители различной природы.

Согласно автореферату основными положениями диссертации, которые выносятся на защиту, являются следующие:

1. Влияние рецептурных и технологических параметров: времени и температуры вальцевания пленок ПВХ на получение деградируемых упаковочных материалов с регулируемыми физико-механическими характеристиками.
2. Влияние природы и количества наполнителя на получение вальцеванием пленок ПВХ, а также на эксплуатационные и специальные свойства исследуемых композитов.
3. Закономерности протекания процессов деградации материалов на основе ПВХ, модифицированных наполнителями – бентонитом, крахмалом и пектином, под действием УФ-, плазмохимической обработки и компостированием.
4. Результаты испытаний разработанных ПВХ наполненных композитов в качестве упаковочных материалов с ускоренным жизненным циклом.

Научная значимость и новизна работы заключаются в разработке методов прогнозирования физико-механических характеристик пленок ПВХ, модифицированных бентонитом, крахмалом и пектином в зависимости от состава и условий получения композиций. Практическая значимость проведенных исследований связана с разработкой составов композиций на основе ПВХ, содержащих наполнители растительного и минерального происхождения для использования их в качестве деструктируемой упаковки. Изучено влияние состава композиционных пленок, времени вальцевания, УФ- и плазмохимического воздействия на свойства получаемых композиций. На основании результатов диссертационной работы разработана технологическая схема их получения и выпущена опытная партия образцов; предложенный процесс подтвержден актом испытаний и патентом РФ.

Структура диссертации традиционна: она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, главы, посвященной обсуждению результатов, выводов и списка используемой литературы.

Во ВВЕДЕНИИ обсуждаются области применения ПВХ, рассматриваются способы утилизации полимеров и обосновывается актуальность получения деградируемых композиций на основе ПВХ.

Обзор литературы достаточно полный и включает в себя рассмотрение многочисленных областей применения ПВХ, способы его получения, методы модификации, влияние наполнителей на свойства композиций, а также его утилизацию и переработку. Однако работы, касающиеся биодеструкции, обсуждаются поверхностно, а сама используемая терминология довольно странная и отличающаяся от общепринятой (например, биополимерные композитные материалы на основе ПВХ, механоразрушаемость, совместимость структуры и т. п.).

Во второй главе, посвященной объектам и методам исследования, отсутствуют формулы наполнителей: крахмала, пектина и бентонита (формула бентонита встречается только на 114 стр.). Кроме того, не упоминается, что крахмал и пектин относятся к классу полисахаридов, что

является принципиальным моментом. Если крахмал наиболее часто используется при создании биоразлагаемых материалов, то выбор пектина и бентонита требует, как минимум, объяснения. Также не указано различие между двумя используемыми марками бентонита, который в отличие от крахмала и пектина не является биоразлагаемой добавкой, а представляет собой глину с высокой адсорбирующей способностью.

Работа выполнена с использованием современных методов исследования, позволяющим получить разностороннюю информации об изучаемых системах, таких как ИК-Фурье спектроскопия, оптическая микроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, термомеханический и термогравиметрический анализ, потенциометрия. Для определения биологического воздействия микроорганизмов на пленки использовались тестовые культуры *Lactobacillus bulgaricus* и *Paecilomyces carneus*.

Третья глава, посвящена описанию и обсуждению полученных результатов и содержит большое количество таблиц и рисунков.

Основная часть работы заключалась в получении композиций методом вальцевания и установления влияния состава и природы наполнителей на механические характеристики композиций, которые определялись измерением их прочности на прокол. В этой связи возникает вопрос: почему не делались общепринятые измерения механических характеристик пленок на разрывной машине, позволяющей определять модуль жесткости, прочность и удлинение пленок. Данные только по прочности на прокол носят ограниченный характер и не являются достаточной характеристикой для описания механического поведения композиционных пленок. Кроме того, хотя в методической части приводится расчет удлинения, нигде в тексте значения удлинения не встречаются.

На основании полученных результатов выведены формулы, позволяющие прогнозировать прочностные характеристики получаемых композиций в зависимости от природы и количества используемого

наполнителя. Однако в тексте диссертации отсутствуют пояснения, как именно были получены зависимости прочности на прокол, описываемые экспоненциальными уравнениями, на основании которых прогнозируются свойства получаемых материалов.

Показано, что при получении композиций ПВХ с различными наполнителями методом вальцевания основными факторами, влияющими на структуру и определяющими свойства получаемого материала, являются время, температура вальцевания и соотношение реагентов. Установлены концентрации наполнителей и время вальцевания, позволяющие изготавливать композиции с оптимальными характеристиками. По-видимому, полученные результаты по зависимости прочности композитов от концентрации наполнителя и времени вальцевания следовало бы предоставить в виде таблицы, что было бы гораздо нагляднее, а не описывать в тексте.

Поскольку разработка композиций на основе синтетических полимеров, содержащих наполнители различной природы, направлена на придание им способности к деградации, а желательно и к биодеструкции, то оценка этих процессов представляет особый интерес. В данной работе изучалось влияние микроорганизмов *Lactobacillus bulgaricus* на прочность разрабатываемых композиций. Оказалось, что наибольшее падение прочности наблюдается у композиций, содержащих минимальное количество минерального наполнителя бентонита, а не полисахаридов. Этот факт является подтверждением того, что никакой биодеструкции в композициях на основе ПВХ не происходит, а наблюдается их механическое разрушение, происходящее в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Тот факт, что максимальное падение прочности происходит при минимальном содержании наполнителя, объясняется не «теорией малых добавок», а более рыхлой структурой композита, облегчающей проникновению в них микроорганизмов и способствующей таким образом их последующему распаду.

В качестве замечаний хотелось бы отметить, что трактовка полученных результатов не всегда однозначна и в ряде случаев требует объяснений.

Так, в частности непонятно, почему в тексте написано, что введение 1% наполнителя является оптимальной величиной, а в выводах указывается величина 15%?

Анализ ИК-спектров носит, в основном, описательный характер и не содержит выводов о характере происходящих в пленках процессах. Откуда делается вывод, «что аналогично эффекту действия неорганических наполнителей введение крахмала...способствует увеличению твердости и удлинения», (стр. 109), хотя таких экспериментов не проводилось, а удлинение при введении использованных наполнителей расти не может

Кроме того текст недостаточно отредактирован: часто пропущены слова, несогласованы падежи и т. д.

В ряде случаев наблюдается несоответствие между приведенными рисунками и их описанием. Так, например, утверждается, что из данных рис. 3.1 следует, что увеличение времени вальцевания приводит к росту прочности на 10-15%, однако из рисунка этого не видно. Подписи под рисунками в ряде случаев написаны небрежно: так, например, на рис. 3.3 и 3.13 не указано время, на рис. 3.5 обозначения в подписи к рисунку и на рисунке различны и т.д. Малоинформативны фотографии образцов пленок с различным содержанием бетонита.

Однако сделанные выше замечания не снижают значения выполненных К.В. Волковой исследований.

Заключение: Анализ совокупности полученных данных и сделанные на их основе выводы позволили установить влияние состава композиций и условий проведения вальцевания на их физико-механическое поведение и способность к деградации, а также выявить роль различных факторов, определяющих этот процесс. Диссертационная работа выполнена с привлечением широкого спектра физико-химических методов исследования, что позволяет судить о достоверности полученных данных.

Полученные экспериментальные данные и их обсуждение представляют как научный, так и практический интерес, поскольку позволяют прогнозировать прочностные свойства ПВХ, наполненного минеральными (бентонит) и растительными (пектин, крахмал) наполнителями. Установление влияния условий вальцевания на параметры образующегося композита позволяет выбрать оптимальные условия проведения процесса, расширяет существующие представления о деструкции полимерных композиций на основе ПВХ и способствует решению актуальной задачи получения новых деградируемых композиций ПВХ с наполнителями различной природы.

Основные результаты диссертации Волковой К.В. представлены в виде 6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, 1 заявке, 1 патенте, а также в ряде публикаций в других изданиях и тезисах российских и международных конференций. Автореферат и опубликованные статьи отражают содержание диссертационной работы.

Совокупность экспериментальных результатов и разработанных теоретических положений на основании выполненных диссертантом исследований способствует расширению круга разрабатываемых деструктируемых полимерных композиций и установлению влияния структуры полимерной матрицы на физико-механические и эксплуатационные свойства получаемых материалов, а также на их деградацию. Решенная в диссертационной работе научная проблема имеет научное и практическое значение для исследований, проводимых в области физико-химии полимеров и композиционных материалов.

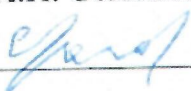
В целом, диссертационная работа К.В. Волковой представляет собой законченное исследование в перспективной области полимерной химии, посвященной созданию деградируемых полимерных композиций ПВХ с различными наполнителями и прогнозированию их прочностных свойств. Полученные в диссертационной работе результаты способствуют углубленному пониманию процессов, происходящих при деградации

композиций на основе ПВХ, а разработанные материалы могут быть использованы в упаковочной промышленности. Полученные автором результаты убедительны, выводы и заключение обоснованы. Автореферат и опубликованные статьи отражают содержание диссертационной работы, а наличие заявки и патента подтверждают ее практическую значимость.

По актуальности решаемых задач, важности полученных результатов диссертационная работа Волковой К.В. полностью соответствует всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. с изменениями № 335 от 21.04.2016 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ксения Васильевна Волкова заслуживает искомой степени кандидата химических наук по специальности 05. 17. 06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.06-Высокомолекулярные соединения),
Ведущий научный сотрудник Института химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН



Роговина Светлана Захаровна

«05» декабря 2018 г.

Подпись Роговиной С.З. заверяю

Ученый секретарь ИХФ РАН

Кандидат химических наук



Стрекова Людмила Николаевна

Данные организации: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук (ИХФ РАН)

Адрес: 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, <http://chph.ras.ru/>

тел.: (7)9030043284, e-mail: s.rogovina@mail.ru