

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
д.х.н., профессор Курочкин И.Н.

« 04 » марта 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Диссертация «Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена» выполнена в лаборатории химической стойкости полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН).

В период подготовки диссертации с 1 августа 2017 года и до настоящего времени соискатель Перова Александра Николаевна работает в Акционерном обществе «Федеральный научно-производственный центр «Научно-исследовательский институт прикладной химии» в должностях инженера-технолога, инженера-технолога 3 категории и младшего научного сотрудника.

В 2017 году Перова А.Н. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», факультет биотехнологии и промышленной экологии по направлению подготовки «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». С 4 декабря 2017 года по 24 декабря 2021 года обучалась в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Справка № 159 о сдаче кандидатских экзаменов выдана « 07 » февраля 2024 года Федеральным государственным бюджетным учреждением науки

Институтом биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

Научный руководитель: Ломакин Сергей Модестович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией химической стойкости полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук. Тема диссертационной работы и научный руководитель утверждены на заседании Ученого совета ИБХФ РАН 23 мая 2019 года, протокол № 40.

Рецензент:

Подмастерьев Вячеслав Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической стойкости полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

По результатам рассмотрения диссертации «Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена» принято следующее заключение.

Оценка выполненной работы

Диссертация Перовой А.Н. является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании полученных автором результатов исследований разработаны положения, имеющие научное и практическое значение. Диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Актуальность работы

Актуальной задачей современной химической промышленности является поиск оптимальных способов обращения с полимерными отходами. В рамках данного диссертационного исследования в качестве одного из перспективных методов утилизации полимеров рассматривается пиролиз на примере распространенных в упаковочной индустрии материалов – полилактида и полиэтилена высокой плотности. В результате проведенных исследований установлено, что с помощью микрокристаллической целлюлозы можно регулировать количественный состав летучих продуктов деструкции полилактида и полиэтилена высокой плотности. Так, увеличение содержания микрокристаллической целлюлозы в композиции с полилактидом приводит к росту концентрации лактидов и их циклических олигомеров (три-, тетра- и

пентамеров), а в композиции с полиэтиленом высокой плотности – к увеличению выхода легких углеводородов фракции C₈-C₁₇. Знание особенностей влияния микрокристаллической целлюлозы на изменение количественного состава летучих продуктов термического разложения полилактида и полиэтилена высокой плотности дает возможность подбора оптимальных условий пиролиза данных полимеров, которые позволят сместить равновесие в сторону образования соединений, полезных для синтеза целевых продуктов.

Личный вклад автора

Изложенные в диссертации результаты исследования получены соискателем самостоятельно или при его непосредственном участии. Соискатель принимал участие в приготовлении образцов, исследовании их характеристик, осуществлял обработку и анализ термоаналитических данных, совместно с научным руководителем занимался постановкой задач, интерпретацией полученных результатов, формулированием положений и выводов и подготовкой материалов публикаций. Результаты диссертационного исследования были представлены соискателем на конференциях и форумах с международным участием.

Степень достоверности полученных результатов

При проведении экспериментов были использованы современные методы исследования полимеров: термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия и пиролитическая хромато-масс-спектрометрия. Достоверность представленных в работе результатов обеспечивалась инструментальной и статистической оценкой погрешности измерений, а также согласованием полученных результатов с литературными данными.

Научная новизна и практическая значимость работы

1. Изучено влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую и термоокислительную стабильность полилактида и полиэтилена высокой плотности;
2. Исследован состав продуктов термического разложения композиций полилактида с микрокристаллической целлюлозой и полиэтилена высокой плотности с микрокристаллической целлюлозой. В составе летучих продуктов пиролиза полилактида впервые идентифицированы пятичленные циклические соединения – цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-оны;
3. Установлены закономерности влияния микрокристаллической целлюлозы на изменение количественного состава летучих продуктов термической деструкции полилактида и полиэтилена высокой плотности;

4. Подобрана кинетическая модель термического разложения полилактида и его композиции с микрокристаллической целлюлозой, описывающая экспериментальные данные с коэффициентом корреляции выше 0,999;

5. С использованием подобранной кинетической модели рассчитаны эффективные кинетические параметры пиролиза полилактида и его композиции с микрокристаллической целлюлозой;

6. Установлено влияние температуры пиролиза на состав летучих продуктов термической деструкции ПЛ.

Результаты пиролитической хромато-масс-спектрометрии полилактида и его композиций с микрокристаллической целлюлозой показали, что основными продуктами их термической деструкции являются шестичленные лактиды и их олигомеры (три-, тетра- и пентамеры), а также пятичленные кетоны – диметилдиоксаланоны, которые могут быть полезны в стереоселективном синтезе (например, (2S,5S)-2-трет-бутил-5-фенил-1,3-диоксалан-4-она) и при получении алифатических полиэфиров (полимолочной кислоты и поли- α -гидроксикислот).

Знание факторов, влияющих на изменение количественного состава основных продуктов пиролиза полилактида и полиэтилена высокой плотности, может быть полезным при поиске оптимальных условий их утилизации.

Ценность научной работы соискателя заключается в установлении закономерностей влияния микрокристаллической целлюлозы на термическую стабильность и состав летучих продуктов термической деструкции полилактида и полиэтилена высокой плотности, а также в подборе кинетической модели термической деструкции полилактида и его композиции с микрокристаллической целлюлозой.

Апробация работы

По материалам диссертационного исследования опубликовано 9 печатных работ, включающих 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журналах, индексируемых в базе SCOPUS, и тезисы 2 докладов в сборниках трудов научных конференций, входящих в базу РИНЦ.

Основные результаты диссертационного исследования достаточно полно изложены в опубликованных работах.

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК:

1. Перова, А.Н. Сравнительный анализ термических и физико-механических свойств композиций полиэтилена, содержащих микрокристаллическую и наночеллюлозу / А.Н. Перова, П.Н. Бревнов, С.В. Усачев, Е.В.

Коверзанова, А.В. Хватов, С.М. Ломакин // **Химическая физика**. – 2021. – Т. 40, № 7. – С. 1–9;

Perova, A.N. Comparative analysis of thermal and physico-mechanical properties of polyethylene compositions containing microcrystalline and nanofibrillary cellulose / A.N. Perova, P.N. Brevnov, S.V. Usachev, E.V. Koverzanova, A.V. Khvatov, S.M. Lomakin // **Russian Journal of Physical Chemistry B**. – 2021. – Vol. 15, № 4. – P. 716–723;

2. Перова, А.Н. Влияние микрокристаллической целлюлозы на термические свойства полилактида / А.Н. Перова, А.В. Хватов, Н.Г. Шилкина, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, С.М. Ломакин, А.С. Зиганшина // **Вестник технологического университета**. – 2021. – Т. 24, № 7. – С. 68–72;

3. Перова, А.Н. Кинетические особенности термической деструкции композиции полилактида, содержащего микрокристаллическую целлюлозу / А.Н. Перова, А.В. Хватов, Н.Г. Шилкина, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, С.М. Ломакин, Х.С. Абзальдинов, О.Н. Кузнецова, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков // **Вестник технологического университета**. – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 5–11;

4. Перова, А.Н. Влияние температуры пиролиза на состав летучих продуктов термической деструкции полилактида / А.Н. Перова, А.В. Хватов, Н.Г. Шилкина, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, П.А. Сахаров, С.М. Ломакин, Х.С. Абзальдинов, О.Н. Кузнецова // **Вестник технологического университета**. – 2023. – Т. 26, № 2. – С. 79–84;

5. Перова, А.Н. Термическая деструкция композиций полилактида, содержащих растительные волокна / А.Н. Перова, С.М. Ломакин, М.И. Арцис, Х.С. Абзальдинов, О.В. Стоянов // **Вестник технологического университета**. – 2023. – Т. 26, № 11. – С. 50–58.

Публикации в журналах, индексируемых в базе Scopus:

1. Perova, A.N. Influence of various cellulose additives on the thermal properties of polyethylene compositions / A.N. Perova, P.N. Brevnov, S.V. Usachev, A.V. Khvatov, E.V. Koverzanova, S.M. Lomakin, G.E. Zaikov // **Oxidation Communications**. – 2020. – Vol. 43, № 4. – P. 829–838;

2. Perova, A.N. Thermal properties of polyethylene compositions with micro- and nanocellulose / A.N. Perova, S.V. Usachev, E.V. Koverzanova, A.V. Khvatov, S.M. Lomakin // **IOP Conference Series : Materials Science and Engineering**. – 2020. – Vol. 921 – P. 1–8.

Тезисы докладов на конференциях:

1. Перова, А.Н. Термические свойства композиций полиэтилена, содержащих микро- и наноцеллюлозные добавки / А.Н. Перова, А.В. Хватов, С.М. Ломакин // Биохимическая физика : Труды XIX Ежегодной молодежной

конференции с международным участием ИБХФ РАН – ВУЗЫ «Биохимическая физика», III симпозиума «Современное материаловедение». – 2019. – С. 166–168;

2. Перова, А.Н. Изучение процесса пиролиза и модельный кинетический анализ термодеструкции композиции полиэтилена с микрокристаллической целлюлозой / А.Н. Перова, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, А.В. Хватов, С.М. Ломакин // Новые материалы и перспективные технологии. Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием. – 2020. – С. 522–528.

Диссертационная работа «Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена» Перовой Александры Николаевны является законченным научно-квалификационным исследованием и соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, с последующими изменениями. Диссертация рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Заключение принято на заседании расширенного семинара по высокомолекулярным соединениям ИБХФ РАН 25 октября 2023 года.

Присутствовало на заседании 14 человек, из них 3 доктора химических наук по специальности «Высокомолекулярные соединения».

Результаты голосования: «за» – 14 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

Председатель заседания:

доктор химических наук, профессор



Попов Анатолий Анатольевич