

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»



А.А. Щербина

« 19 » апреля 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на диссертационную работу Перовой Александры Николаевны «*Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена*», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Актуальность темы диссертационного исследования. Производство полимеров представляет собой динамично развивающуюся отрасль химической промышленности. С ростом объемов производства полимеров и полимерной продукции увеличивается количество полимерных отходов, утилизация которых представляет собой актуальную задачу современной химической промышленности. В настоящее время применяется несколько подходов к сокращению отходов полимерной индустрии, включающих замену полимерных материалов на нефтехимической основе биоразлагаемыми аналогами, их захоронение на свалках и полигонах, а также механическую, химическую и термическую переработку. В рамках данного исследования в качестве эффективного способа утилизации широко распространенных в упаковочной промышленности материалов – полилактида и полиэтилена высокой плотности – рассматривается пиролиз, преимуществом которого является возможность получения ценных для синтеза химических соединений. Для регулирования выхода целевых продуктов в матрицы полилактида и полиэтилена высокой плотности была включена микрокристаллическая целлюлоза.

Цель диссертационного исследования заключается в установлении закономерностей влияния микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена высокой плотности.

Содержание работы. Диссертационная работа Перовой А.Н. состоит из введения, трех глав (обзор литературы, материалы и методы, результаты и обсуждение), заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (280 источников), а также двух приложений. Текст диссертации изложен на 123 страницах, содержит 32 рисунка и 19 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследования и ее научная новизна, отражены степень разработанности темы исследования, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены методология и методы исследования, а также положения, выносимые на защиту, отмечен личный вклад автора и обоснована степень достоверности результатов.

В Главе 1 представлена информация о получении, строении, основных свойствах и применении полилактида, полиэтилена и целлюлозы и рассмотрены механизмы их термической деструкции. Приведен широкий обзор литературных данных термоаналитических исследований композиций полилактида и полиэтилена с целлюлозными наполнителями и представлены расчетные значения эффективных кинетических параметров пиролиза этих композиций.

В Главе 2 представлена информация об объектах исследования, способах их получения, а также описаны использованные методы физико-химического анализа, которые позволили всесторонне изучить термическую деструкцию композиций полилактида с микрокристаллической целлюлозой и полиэтилена высокой плотности с микрокристаллической целлюлозой.

В Главе 3 приведены результаты проведенных исследований, включающие данные инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического анализа, пиролитической хромато-масс-спектрометрии и модельного кинетического анализа термической деструкции композиций полилактида с микрокристаллической целлюлозой, а также данные термогравиметрического анализа, пиролитической хромато-масс-спектрометрии и модельного кинетического анализа термоокислительной деструкции композиций полиэтилена высокой плотности с микрокристаллической целлюлозой. Установлено влияние микрокристаллической целлюлозы на изменение количественного состава летучих продуктов пиролиза полилактида и полиэтилена высокой плотности, а также на механизмы из термической деструкции.

Завершают работу **заключение и выводы**, в которых изложены основные результаты работы.

Научная новизна полученных результатов заключается в том, что в составе летучих продуктов термической деструкции полилактида впервые обнаружены пятичленные циклические кетоны – цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-оны. Также ранее в литературе не была представлена информация о влиянии микрокристаллической целлюлозы на изменение количественного состава летучих продуктов термической деструкции полилактида.

В рамках данного диссертационного исследования установлено, что увеличение концентрации микрокристаллической целлюлозы в композициях с полилактидом и/или повышение температуры приводит к росту выхода лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) при пиролизе полилактида.

Подобрана кинетическая модель термической деструкции полилактида и его композиции с микрокристаллической целлюлозой, представляющая собой две параллельно протекающие реакции первого порядка, приводящие к образованию цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-онов и лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров). С использованием рассчитанных по данной кинетической модели эффективных кинетических параметров осуществлен расчет (прогнозирование) кинетических кривых накопления суммарных концентраций цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-онов и лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) при пиролизе полилактида и композиции полилактида с микрокристаллической целлюлозой в диапазоне температур 330–600 °С. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных свидетельствует в пользу предложенной кинетической модели.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты проведенных исследований дополняют имеющиеся знания о кинетике термической деструкции полилактида и его композиции с микрокристаллической целлюлозой. Установленные закономерности влияния микрокристаллической целлюлозы на механизмы термической деструкции полилактида и полиэтилена высокой плотности могут быть полезны при поиске оптимальных условий их утилизации посредством пиролиза, позволяющего получить ценные для химического синтеза вещества.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, поскольку при выполнении исследований использован комплекс современных инструментальных методов (инфракрасная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ и пиролитическая хромато-масс-спектрометрия) и осуществлена оценка погрешности выполненных измерений. Интерпретация результатов исследований базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах полимерных композиционных материалов. Приведенные в работе выводы

основаны на результатах логично спланированного эксперимента. Теоретические положения согласуются с экспериментальными данными, в том числе с результатами исследований других авторов. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основные результаты, изложенные в диссертации.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Чем обоснован выбор различных способов получения композиций полилактида и полиэтилена высокой плотности с микрокристаллической целлюлозой (из раствора и из расплава соответственно)?

2. Не совсем ясно в чем заключается преимущество использования пиролиза в качестве способа утилизации полилактида по сравнению биоразложением?

3. Известно, что целлюлоза является прекурсором углеродных материалов. Производилась ли оценка возможных превращений микрокристаллической целлюлозой в композициях с полилактидом и полиэтиленом высокой плотности при пиролизе? Как соотносится возможный коксовый остаток с целевой областью практического применения результатов диссертации (вторичная переработка)? Рассматривался ли вопрос влияния летучих продуктов термической деструкции микрокристаллической целлюлозы на механизмы пиролиза полилактида и полиэтилена высокой плотности?

4. В Подразделах 3.2.1 и 3.2.2 диссертации представлены результаты термогравиметрического анализа и пиролитической хромато-масс-спектрометрии образцов полиэтилена высокой плотности с микрокристаллической целлюлозой. Можно ли на основании приведенных данных объяснить, почему микрокристаллическая целлюлоза не оказывает существенного влияния на термическую стабильность полиэтилена, но приводит к изменению количественного состава летучих продуктов их пиролиза?

5. К сожалению, в работе отсутствуют данные электронной микроскопии полученных композиций, необходимые для оценки характера распределения наполнителя в полимерных матрицах.

Замечание носит рекомендательный характер и не снижает общего благоприятного впечатления о работе.

Диссертационная работа Перовой Александры Николаевны «Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена» представляет собой законченную научно-квалификационную работу и **соответствует** требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, с последующими изменениями.

Перова А.Н. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Отзыв был заслушан, обсужден и одобрен на заседании кафедры химической технологии пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» от «15» апреля 2024 года, протокол № 9.

Отзыв подготовил:

Декан факультета нефтегазохимии и полимерных материалов, доцент кафедры химической технологии пластических масс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кандидат химических наук, доцент

 Игорь Сергеевич Сиротин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

Телефон: +7 (499) 978-86-60

Адрес электронной почты: rochta@muctr.ru

Подпись Игоря Сергеевича Сиротина заверяю:

Ученый секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
д.т.н., профессор



Николай Александрович Макаров