

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Акоповой Татьяны Анатольевны на диссертационную работу

Перовой Александры Николаевны на тему:

«Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Полимерные материалы нашли широкое применение в автомобиле-, авиа-, судо- и ракетостроении, нефтяной промышленности, медицине и фармакологии, производстве бытовой техники и строительстве. В связи с тем, что полимеры обладают высокой стойкостью к старению и разложению в природных условиях, задача поиска оптимальных путей борьбы с накоплением полимерных отходов является **актуальной** на сегодняшний день. Одним из перспективных способов утилизации отработанных полимеров является их термическая переработка. В рамках настоящего исследования рассматривается пиролиз широко распространенных полимеров – полилактида (ПЛ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). В работе сообщается, что преимуществом данного способа термической переработки является возможность использования летучих продуктов деструкции полимеров в химическом синтезе. В рамках проведенного диссертационного исследования установлена интересная закономерность: микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) оказывает существенное влияние на изменение количественного состава летучих продуктов термической деструкции ПЛ и ПЭВП, что позволяет использовать ее для регулирования выхода целевых продуктов.

Структура диссертации содержит введение, обзор литературы (глава 1), материалы и методы (глава 2), результаты и обсуждение (глава 3), заключение, выводы, список сокращений и условных обозначений, список литературы (280 библиографических ссылок) и два приложения (А и Б). Работа изложена на 123 страницах, включает 32 рисунка и 19 таблиц.

Введение включает основные структурные элементы: актуальность темы исследования, степень разработанности темы, цель исследования, задачи исследования, научную новизну работы, теоретическую и практическую значимость работы, методологию и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробацию результатов, структуру и объем работы.

Глава 1 (обзор литературы) состоит из трех разделов, содержащих обзор научных публикаций, посвященных изучению ПЛ и его композиций с

целлюлозой (раздел 1.1), полиэтилена и его композиций с целлюлозой (раздел 1.2), а также получению, свойствам и применению целлюлозы (раздел 1.3).

Глава 2 (материалы и методы) включает два раздела: объекты исследования и их получение (раздел 2.1) и методы исследования (раздел 2.2). Объектами исследования являются композиции ПЛ с МКЦ и ПЭВП с МКЦ. В настоящей работе были использованы следующие методы исследования: инфракрасная спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ и пиролитическая хромато-масс-спектрометрия.

Глава 3 (результаты и обсуждение) состоит из двух разделов, посвященных изучению ПЛ и его композиций с МКЦ (раздел 3.1) и исследованию ПЭВП и его композиций с МКЦ (раздел 3.2).

В *разделе 3.1* представлены данные ИК-спектроскопии, ТГА, ДСК и пиролитической хромато-масс-спектрометрии образцов, подобрана математическая модель для описания кинетики пиролиза ПЛ и его композиции, содержащей 10 мас. % МКЦ, а также рассчитаны значения эффективных кинетических параметров процесса. С использованием вычисленных кинетических параметров осуществлено прогнозирование накопления суммарных концентраций пятичленных циклических соединений (цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-онов) и шестичленных циклических веществ (лактидов, три-, тетра- и пентамеров лактидов) в зависимости от времени в диапазоне температур 330-600 °С. Результаты расчета отражают тенденцию изменения выхода основных летучих продуктов пиролиза образцов, наблюдаемую при анализе данных пиролитической хромато-масс-спектрометрии: чем выше содержание МКЦ в композиции с ПЛ, тем меньше выход пятичленных циклических веществ (76,78 мас. % для ПЛ и 13,87 мас. % для композиции ПЛ, содержащей 10 мас. % МКЦ). Также было установлено, что аналогичное влияние на изменение количественного состава летучих продуктов термической деструкции ПЛ оказывает повышение температуры пиролиза с 400 °С до 500 °С.

Наряду с данными ТГА и пиролитической хромато-масс-спектрометрии ПЭВП и его композиций с МКЦ, в *разделе 3.2* представлены расчетные значения эффективных кинетических параметров термоокислительной деструкции композиции ПЭВП, содержащей 50 мас. % МКЦ. Установлено, что МКЦ повышает термоокислительную стабильность ПЭВП.

В **Заключении** и **Выводах** лаконично описаны итоги проведенного исследования.

Обоснованность научных положений и выводов, изложенных в работе, не вызывает сомнений, поскольку они базируются на современных представлениях о физике и химии полимеров.

Результаты исследований, изложенные в работе, обладают **новизной**, а также имеют **теоретическую** и **практическую** значимость. Автором впервые было установлено, что введение наполнителя (МКЦ) вызывает изменение количественного состава летучих продуктов термической деструкции ПЛ и ПЭВП вследствие стерических затруднений, которые приводят к увеличению выхода шестичленных циклических лактидов и их олигомеров (три-, терта- и пентамеров) при разложении ПЛ и к росту количества углеводородов фракции С₈–С₁₇ при пиролизе ПЭВП. С учетом полученных данных предложена кинетическая модель термической деструкции ПЛ и его композиции с МКЦ, на основе которой осуществлен расчет (прогнозирование) суммарных концентраций основных продуктов пиролиза композиций от времени в температурном диапазоне 330–600 °С. Знание закономерностей влияния МКЦ на изменение количественного состава летучих продуктов термической деструкции ПЛ и ПЭВП позволяет посредством изменения концентрации МКЦ в композициях смещать равновесие процесса в сторону увеличения выхода целевых продуктов, используемых в химическом синтезе. Проведенные исследования могут быть полезны для поиска оптимальных условий утилизации отходов ПЛ и ПЭВП посредством пиролиза. Важно, что в качестве наполнителя можно рассматривать не только МКЦ, но и другие целлюлозосодержащие добавки, например, растительные волокна.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Материалы настоящего исследования опубликованы в 9 печатных работах, включающих 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 2 статьи в изданиях, индексируемых в базе Scopus, а также тезисы 2 докладов на конференциях с международным участием.

При рассмотрении работы возникли следующие вопросы и замечания:

1) Чем объясняются различные концентрации микрокристаллической целлюлозы в приготовленных композициях с полилактидом и полиэтиленом высокой плотности?

2) В подзаголовках 2.1.1 и 2.1.2 (стр. 44) указано, что размер частиц микрокристаллической целлюлозы находится в диапазоне 20-160 мкм. Проводилась ли оценка размера частиц микрокристаллической целлюлозы перед ее введением в матрицы полилактида и полиэтилена высокой плотности?

3) В подзаголовках 2.2.2 (стр. 45) и 2.2.3 (стр. 46) не указано, из какого материала использовались тигли при проведении измерений;

4) Как можно объяснить то, что по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии температура плавления полилактида выше (158 °С из таблицы 3 на стр. 54), чем указано в методической части (155 °С, подзаголовок 2.1.1 на стр. 44)?

5) В подзаголовке 3.2.2 на рисунке 30 (стр. 79) представлены хроматограммы гексановых растворов продуктов пиролиза полиэтилена высокой плотности и его композиций с микрокристаллической целлюлозой, а в таблицах 12 (стр. 78) и 13 (стр. 80) – данные, отражающие распределение летучих продуктов термической деструкции полимеров и их композиций с микрокристаллической целлюлозой по классам соединений и молекулярному весу, соответственно. К сожалению, не приведен полный список идентифицированных летучих продуктов пиролиза исследованных образцов с указанием времени их выхода и концентрации (мас. %).

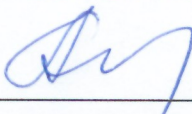
Сделанные замечания не затрагивают основных выводов диссертационной работы Перовой А. Н. Диссертация производит положительное впечатление, работа хорошо оформлена, автореферат достаточно полно отображает основные выводы и содержание диссертации. В работе приведено большое количество новых и важных результатов, **достоверность** которых обеспечивается применением современных методов физико-химического анализа полимеров, согласованностью полученных с их помощью экспериментальных данных и оценкой погрешности результатов измерений. Список опубликованных работ, включающий 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе 2 статьи в журналах, индексируемых в базе Scopus, и тезисы 2-х докладов в сборниках трудов научных конференций, входящих в базу РИНЦ, включает практически весь рассмотренный в диссертации материал и подтверждает актуальность, научную новизну и практическую значимость проведенных исследований. Диссертационная работа соответствует пунктам 4, 6, 7 и 10 паспорта специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Таким образом, можно заключить, что по актуальности темы, новизне, теоретической и практической значимости, достоверности экспериментального материала и изложенным выводам диссертационная работа Перовой Александры Николаевны «Влияние микрокристаллической целлюлозы на термическую деструкцию полилактида и полиэтилена» является завершенной научно-исследовательской работой и соответствует требованиям к кандидатским диссертациям, установленным пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с последующими изменениями и дополнениями, а сам диссертант

заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией твердофазных химических реакций ИСПМ РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения


_____ / Акопова Татьяна Анатольевна
«22» апреля 2024 г.

Полное наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Адрес: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Тел.: + 7 (903) 223-76-12

E-mail: akopova@ispm.ru

Веб-сайт: <https://ispm.ru>

Подпись д.х.н. Акоповой Татьяны Анатольевны заверяю

Ученый секретарь ИСПМ РАН, кандидат химических наук



Елена Васильевна Гетманова