

РЕЦЕНЗІЯ

д.т.н., проф. Гриценка Олександра Миколайовича

на дисертаційну роботу Куліш-Пеленської Божени Ігорівни

«Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю

102 Хімія (галузь знань 10 Природничі науки)

Актуальність теми роботи. На сучасному етапі розвитку та зростаючого попиту на біорозкладні матеріали природного походження великої уваги отримують дослідження, спрямовані на модифікування крохмалю з метою надання йому необхідних технологічних і експлуатаційних властивостей. Нативний крохмаль характеризується високою гідрофільністю і структурною нестабільністю, що ускладнює його сумісність із термопластичними полімерними матрицями. Одним із перспективних напрямів покращення властивостей крохмалю є його хімічна модифікація (наприклад, ацетилювання), яка дозволяє знизити полярність молекул і покращити взаємодію з гідрофобними полімерними системами, такими як полілактид. Додаткове використання пластифікаторів різної природи дає можливість регулювати макромолекулярну структуру і міжмолекулярні взаємодії в полімерній суміші.

У цьому контексті проблеми вдосконалення технологічних і експлуатаційних властивостей крохмалю та композитів на його основі є надзвичайно актуальними та мають високу наукову й практичну цінність. Вирішення цих проблем є завданням дисертаційної роботи Куліш-Пеленської Божени Ігорівни, яка присвячена встановленню фізико-хімічних закономірностей і технологічних особливостей одержання модифікованих пластифікованих матеріалів на основі крохмалю та полілактиду з регульованими експлуатаційними і біодеградабельними характеристиками.

Представлена робота відповідає рівню світових досліджень, про що свідчить аналіз робіт зарубіжних вчених. Тому жодного сумніву щодо актуальності та наукової новизни не виникає.

Актуальність роботи підтверджується ще й тим, що основні її результати отримані у процесі виконання науково-дослідних робіт на кафедрі хімічної технології переробки пластмас Національного університету «Львівська політехніка» за науковим напрямом «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки, полімерних (нано)композитів; розроблення технологій одержання виробів зі спеціальними властивостями». Робота виконувалась у рамках тем прикладного наукового дослідження «Основи технологій біосумісних термопластичних композитів із регульованою біодеградабельністю та виробів з них» (№: 0122U000953) та прикладного наукового дослідження молодих вчених «Високоадгезивні полімер-композитні покриття для захисту військової і цивільної техніки та конструкцій» (№ 0124U000827). Авторка дисертації брала безпосередню участь у виконанні вказаних тем як виконавець.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій.

Наукова новизна та наукові положення, викладені у дисертаційній роботі, є достатньо аргументованими і у повному обсязі підтверджені експериментальними і теоретичними дослідженнями. Доказом достовірності наукових положень і висновків є узгодження результатів досліджень з загальновідомими науковими положеннями та між собою, а також позитивні результати промислових випробувань одержаних композитів. Обґрунтованість та вірогідність наукових результатів забезпечується застосуванням стандартних методик досліджень (фізико-механічних, теплофізичних, хімічних, реологічних властивостей) та сучасних фізико-хімічних методів аналізу: сканувальна електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, інфрачервона спектроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів дисертаційної роботи.

Вагомим науковим результатом роботи є розвиток теоретичних уявлень про основні фізико-хімічні закономірності процесів одержання хімічно модифікованого (ацетильованого) і фізико-хімічно модифікованого

(пластифікованого гліцерином та епоксидованою соєвою оливою) крохмалю, а також опрацювання рекомендацій щодо направленої регулювання їх структурних особливостей та поверхневих характеристик.

Встановлено вплив природи пластифікатора на параметри сумісності компонентів у системі з полілактидом і механізм утворення гетероасоціатів, що забезпечують покращену міжфазну взаємодію. Результати доповнені використанням моделі Флорі–Хагінса–Крігбаума для оцінки сумісності компонентів та прогнозування стабільності властивостей матеріалів у різних середовищах.

Досліджено реологічні характеристики композицій залежно від складу, що дозволило кількісно оцінити їх поведінку під час переробки. Встановлено зв'язок між структурними змінами та показниками хімічної стійкості модифікованого крохмалю та одержаних композитів.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у розробленні ефективних методів хімічного (ацетилювання оцтовим ангідридом) і фізико-хімічного (пластифікування гліцерином та епоксидованою соєвою оливою) модифікування крохмалю і одержанні на його основі композитів з полілактидом з регульованою здатністю до біодеградації, водопоглинання і необхідними експлуатаційними характеристиками.

Розроблені композити на основі модифікованого крохмалю і ПЛА завдяки направленому впливу на морфологію, залежно від компонентного складу, характеризуються підвищеними фізико-механічними та теплофізичними властивостями (модулем пружності на 10-20%, модулем деформації на 20-30%, теплостійкістю за Віка на 25°C), а також зменшеним ступенем кристалічності та регульованою хімічною стійкістю, що впливає на швидкість і ефективність процесів біодеградації.

Розроблено принципову технологічну схему і тимчасовий технологічний регламент на одержання експериментальної партії модифікованого епоксидованою соєвою оливою крохмалю та встановлені технологічні параметри виробництва модифікованого крохмалю на стандартному

промислового обладнання методами пластифікації та ацетилювання.

Отримані авторкою теоретичні, технологічні положення та методичні розробки впроваджено і використовуються в навчальному процесі під час викладання дисциплін «Технологічні процеси синтезу і модифікування полімерів» для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія та «Основи хімії і фізико-хімії полімерів» для студентів спеціальності 163 Біомедична інженерія кафедри хімічної технології переробки пластмас.

Промисловими випробуваннями підтверджена ефективність одержання пластифікованого модифікованого крохмального матеріалу і його композиту з полілактидом (акт промислових випробувань від 23.01.2025 на ТОВ «Репласт»).

Повнота викладу результатів в опублікованих працях. Основні положення дисертації у достатньо повному обсязі викладені у 16 наукових працях, з них – 4 статті у фахових виданнях України, 2 статті у виданнях, які індексуються міжнародними НБД Scopus та Web of Science, 2 розділи в колективних монографіях, 8 тез доповідей на наукових конференціях.

Відсутність (наявність) порушення академічної доброчесності. Детально ознайомившись із текстом дисертаційної роботи та основних наукових публікацій, можна зробити висновок про унікальність виконаних досліджень, які не містять плагіату. На основі аналізу дисертаційної роботи можна стверджувати про дотримання дисертантом вимог академічної доброчесності, оскільки ідеї, результати і тексти інших авторів супроводжуються посиланнями на відповідні джерела, що відповідає положенням статті 42 Закону України «Про освіту».

Оцінка змісту дисертації. Науково-кваліфікаційна робота Куліш-Пеленської Б.І. написана українською мовою, вирізняється логічною структурною організацією та цілісним науковим викладом. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 215 сторінок, до яких входять 55 рисунків, 20 таблиць, 153 посилань на роботи вітчизняних та зарубіжних

авторів на сторінках, а також 3 додатки. Основний текст роботи викладено на 164 сторінках. Анотація представлена українською та англійською мовами і відображає основні положення дисертаційної роботи. Структура дисертації відповідає стандартним вимогам до науково-кваліфікаційних праць.

У **першому** розділі проведено ґрунтовний аналіз сучасної наукової літератури, присвяченої актуальному стану наукових досліджень в напрямку хімічного, біохімічного і фізичного модифікування нативного крохмалю. Розглянуто основні підходи до одержання пластифікованих крохмальних матеріалів та модифікованих ними полілактидних композитів з направленим впливом на їх морфологію та підвищеними технологічними і експлуатаційними характеристиками. На основі огляду сформульовано наукові завдання, мету та обрано об'єкт і предмет досліджень дисертаційної роботи.

Другий розділ присвячено опису вихідних компонентів, використаних для створення модифікованих композитів. Представлено методики дослідження фізико-механічних, термічних, реологічних та морфологічних властивостей, а також наведено перелік використаного обладнання.

У **третьому** розділі дисертаційної роботи проведено дослідження фізико-хімічних закономірностей пластифікування крохмалю гліцерином та епоксидованою соєвою оливою залежно від вологовмісту крохмалю, температури та часу модифікування. Досліджено вплив природи пластифікатора і умов модифікування на фізико-хімічні властивості крохмалю. Встановлено вплив ультразвукової обробки на особливості процесу пластифікування крохмалю, зокрема відзначено структурні зміни крохмалю та складний характер реологічної поведінки залежно від умов обробки. Відзначено особливості поверхневих та енергетичних характеристик полілактидних матеріалів на основі пластифікованого крохмалю залежно від часу, компонентного складу, гідрофобно-гідрофільної природи змочувальних речовин.

Четвертий розділ присвячено дослідженню фізико-хімічних і технологічних особливостей модифікування крохмалю методом ацетилювання та одержання на його основі полілактидних матеріалів. Досліджено кінетичні

закономірності ацетилювання крохмалю за механізмом нуклеофільного заміщення гідроксильної групи глюкопіранозного кільця та встановлено раціональні умови проведення процесу.

У п'ятому розділі досліджено вплив складу та природи модифікаторів на морфологічні, структурні та експлуатаційні властивості композитів на основі модифікованого крохмалю й полілактиду. Виявлено технологічні і фізико-хімічні закономірності хімічного і фізико хімічного модифікування крохмалю і його суміщення із полілактидом для створення термопластичних біодеградабельних композитів з регульованою морфологією та підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Висновки дисертації є ґрунтовними і базуються на результатах, одержаних здобувачем особисто, та висвітлюють наукову новизну і практичне значення роботи.

У **додатках** автор наводить перелік опублікованих праць за темою дисертації, акти впровадження результатів роботи у навчальний процес та виробничих випробувань, тимчасовий технологічний регламент.

Дискусійні положення та зауваження до дисертаційної роботи.

Незважаючи на високий науковий рівень дисертаційної роботи, слід висловити деякі зауваження та побажання:

1) В описі методики «2.2.7. Методика визначення біодеградабельності композитів» (стор. 58) бажано було б подати умови проведення експерименту, наприклад, температуру компостування, вологість середовища.

2) В розділі «Об'єкти та методи експериментів» приведена методика «2.2.20. Методика проведення термічного аналізу» (стор. 65), однак в роботі відсутні результати дериватографічних досліджень. Водночас, не приведена методика дослідження визначення в'язкості за Брукфільдом, проте в роботі наведено результати цього аналізу.

3) До підпису Рис. 3.3. «Крайовий кут змочування пластифікованого гліцерином крохмалю» (стор. 70) потрібно додати співвідношення гліцерин:крохмаль в зразку, який досліджувався. Це ж стосується Рис.3.13.

«Криві течії сумішей крохмалю з гліцерином» (стор. 86) та Рис. 3.14. «Криві течії сумішей крохмалю з ЕСО» (стор. 87).

4) Було б доцільно додати до таблиці 4.1. (стор. 105) деталізацію умов процесу ацетилювання (температуру, концентрацію реагентів та тривалість реакції), оскільки вони є критично важливими для відтворюваності отриманих результатів щодо вмісту ацетильних груп та ступеня заміщення ацетильованого крохмалю.

5) Недостатньо обґрунтовано необхідність проведення досліджень ПТР ацетильованого крохмалю, оскільки в роботі використовуються лише пластифіковані матеріали на його основі.

6) Зустрічаються неточності та механічні помилки:

- стор. 53. Як одиницю вимірювання показника заломлення вказано « η_D »;
- стор. 117. Відсутня назва таблиці 4.2.;
- стор. 128. «Таблиця 4.3 Пружно-деформаційних характеристик розроблених композитів» - «Пружно-деформаційні характеристики....»
- стор. 145. Рис. 5.4. «Вологопоглинання модифікованого крохмалю» на якому зображено зміну водопоглинання в часі, краще назвати «Кінетика вологопоглинання модифікованого крохмалю»;
- стор. 159. На рис. 5.11. «Термомеханічні криві розроблених полілактидних композитів» відсутні підписи до кривих.

Слід відзначити, що зроблені зауваження не знижують цінності досягнутих результатів і наукового рівня дисертаційної роботи.

Відповідність дисертаційної роботи встановленим вимогам

На підставі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота Куліш-Пеленської Божени Ігорівни «Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів» є завершеним науковим дослідженням, яке за актуальністю, новизною, достовірністю результатів і висновків, теоретичним і практичним значенням, публікаціями у фахових виданнях, за рівнем виконання і впровадження відповідає вимогам Міністерства освіти і науки

України №40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», постанові Кабінету Міністрів України №44 від 12.01.2022 р. «Порядок присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», зі змінами, внесеними згідно Постанови КМ №341 від 21.03.2022 р., а її автор Куліш-Пеленська Божена Ігорівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» в галузі знань 10 «Природничі науки».

Офіційний рецензент:

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри хімічної
технології переробки пластмас
Національного університету
«Львівська політехніка»



Олександр ГРИЦЕНКО

Підпис проф. Гриценка О.М.

засвідчую

Вчений секретар

НУ «Львівська політехніка»



Роман БРИЛИНСЬКИЙ