

Відгук офіційного опонента
Сови Надії Володимирівни
на дисертаційну роботу Куліш-Пеленської Божени Ігорівни
«Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 102 *Хімія*
галузі знань 10 *Природничі науки*

1. Загальна характеристика дослідження

Сучасна полімерна галузь сьогодні перебуває в умовах глобального перегляду підходів не лише до виробництва полімерних матеріалів, але й до їхньої утилізації та повторного залучення у виробничі цикли. Такий підхід зумовлений зростаючими екологічними викликами, пов'язаними з накопиченням пластикових відходів і необхідністю переходу до моделей сталого розвитку та циркулярної економіки. У цьому контексті питання створення новітніх біодеградабельних композитів на основі відновлюваних природних ресурсів, зокрема полілактиду й крохмалю, набуває особливої актуальності й стратегічного значення для багатьох секторів промисловості.

Водночас практична реалізація подібних технологічних рішень стикається з низкою об'єктивних обмежень. Насамперед це пов'язано зі складною структурною організацією природних полісахаридів, їх високою гідрофільністю та обмеженою сумісністю з гідрофобними поліестерами, такими як полілактид. Така несумісність призводить до структурної нестабільності готових композитів, нерівномірності фазового розподілу й підвищеної ймовірності розшарування, що безпосередньо впливає на експлуатаційні характеристики та строк служби виробів.

Дисертаційна робота Куліш-Пеленської Б.І. є цілісним науковим дослідженням, що послідовно охоплює комплекс хімічних і фізико-хімічних підходів до модифікування крохмалю задля усунення цих проблемних аспектів. Запропонована комбінація хімічної обробки (ацетилювання) та фізико-хімічної модифікації шляхом пластифікації дозволяє суттєво підвищити рівень сумісності

крохмалю з полілактидом та досягти структурної однорідності композитів на етапах їхнього виробництва і подальшої експлуатації.

Тематика даної дисертації цілком відповідає актуальним і перспективним напрямам розвитку сучасної полімерної хімії та технології полімерних матеріалів нового покоління. Вона поєднує у собі фундаментальний аналіз фізико-хімічних процесів модифікування крохмалю та комплексне обґрунтування прикладних аспектів впровадження отриманих результатів у промислову практику. Одержані наукові висновки мають не лише теоретичне, а й важливе практичне значення для розширення асортименту біорозкладних матеріалів, що відповідають вимогам сучасного ринку та сприяють реалізації концепції сталого розвитку у сфері полімерної продукції.

2. Обґрунтованість, достовірність та повнота проведених досліджень

Достовірність і валідність результатів обґрунтовані багатостороннім застосуванням експериментальних і аналітичних методів. Дисертантою використано сучасні засоби ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу, сканувальної електронної мікроскопії, реологічних та сорбційних досліджень, а також визначення показників фізико-механічних і теплофізичних властивостей матеріалів.

Особливістю роботи є ретельне проведення порівняльного аналізу зразків із різним ступенем модифікування, що дозволяє кількісно оцінювати вплив параметрів обробки на кінцеві властивості. Крім того, використання моделі Флорі–Хагінса–Крігбаума для обґрунтування параметра сумісності компонентів композиту демонструє глибину теоретичного осмислення процесів міжмолекулярної взаємодії. Узгодженість отриманих даних між серіями експериментів підтверджує високий рівень відтворюваності результатів і їх практичну придатність.

3. Відповідність опублікованих праць змісту дисертації

Основні наукові положення та результати дослідження здобувачки опубліковані у профільних виданнях, серед яких є статті у журналах, що індексуються Scopus і Web of Science. Водночас результати апробовані у вигляді доповідей на науково-технічних конференціях, що забезпечує їх обговорення в академічному середовищі. Такий рівень оприлюднення сприяє поширенню

напрацювань серед фахівців галузі та демонструє відкритість і публічність результатів дослідження.

4. Деталізована оцінка структури та логіки викладу матеріалу

Дисертаційне дослідження Куліш-Пеленської Б.І. вирізняється чіткою й продуманою організацією викладу матеріалу, що дозволяє цілісно і логічно простежити послідовність виконання всіх етапів наукової роботи — від обґрунтування проблеми до практичних рекомендацій з її вирішення. Загальна структура охоплює вступ, п'ять основних розділів, висновки, бібліографічний список використаних джерел і допоміжні додатки, що забезпечує методичну завершеність роботи.

У вступній частині комплексно аргументовано актуальність обраної тематики у контексті розвитку хімії біополімерів та зростаючої потреби у біорозкладних матеріалах нового покоління. Сформульовано чіткі наукові завдання, окреслено мету дослідження, визначено об'єкт і предмет, обґрунтовано наукову новизну і практичну вагу здобутих результатів. Зазначено зв'язок дисертації з виконанням цільових наукових програм та наведено інформацію про особистий внесок здобувачки.

Перший розділ присвячений систематизації та критичному аналізу сучасних науково-технічних джерел щодо різних способів модифікування крохмалю. Авторкою детально розглянуто хімічні методи впливу — такі як ацетилювання, окиснення та прищеплена полімеризація — а також фізичні та фізико-хімічні способи, серед яких окрім висвітлено дію ультразвуку, температурних та високотискових режимів, а також пластифікацію. Особливий акцент зроблено на питаннях впливу зазначених методів на сорбційні, гідрофільні та реологічні властивості модифікованого крохмалю. Додатково проаналізовано підходи до формування полілактидних композитів з поліпшеною біодеградабельністю.

Другий розділ містить ретельно структуровану характеристику всіх вихідних компонентів — полілактиду, нативного і модифікованого крохмалю, пластифікаторів гліцерину та епоксидованої соєвої олії. У цьому ж розділі детально подано опис експериментальних методик, що застосовувалися для проведення модифікування та виготовлення композицій. Докладно викладено

методи фізико-хімічного та структурного аналізу, серед яких ІЧ-спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, сканувальна електронна мікроскопія, а також методи дослідження реологічних та теплофізичних характеристик, що забезпечує високу наукову обґрунтованість результатів.

Третій розділ висвітлює результати експериментального вивчення процесів пластифікації крохмалю з урахуванням дії різних пластифікаторів і впливу умов обробки, зокрема температури, вологості та часу витримки. Зокрема наведено докази формування водневих та ван дер Ваальсовых взаємодій у системі за даними ІЧ-спектроскопії та описано їхній зв'язок зі зміною реологічної поведінки композицій — динамічної в'язкості, індексу течії та границі текучості. Також розкрито вплив ультразвукової обробки як додаткового інструменту підвищення ефективності пластифікації.

Четвертий розділ зосереджено на вивченні процесу ацетилювання крохмалю як одного з базових шляхів підвищення його гідрофобності та структурної стабільності. Представлено результати кінетичних досліджень, що відображають залежність ступеня заміщення від технологічних параметрів. Наведено обґрунтування сумісності одержаного модифікованого крохмалю з полілактидом на основі розрахунків за моделлю Флорі–Хагінса–Крігбаума. Додатково проаналізовано зміни у фізико-механічних та теплофізичних властивостях кінцевих композиційних матеріалів.

П'ятий розділ інтегрує результати досліджень морфології, особливостей структури та процесів біодеградації готових полілактид-крохмальних композитів. Зокрема показано, як модифікація наповнювача впливає на кристалічність матриці ПЛА і стимулює структурну дезорганізацію, що є передумовою прискореної біодеструкції. Аналіз компостування доповнюється практичними рекомендаціями щодо регулювання складу для оптимізації швидкості розкладання матеріалу в природному середовищі. Важливим підсумком є запропонована схема технологічного процесу, що відображає прикладну готовність напрацьованих рішень до впровадження.

Висновки чітко відповідають поставленій меті та завданням дослідження, містять конкретизовані науково обґрунтовані результати, які мають значну

теоретичну й прикладну цінність для розвитку технологій виготовлення біорозкладних виробів із керованими експлуатаційними властивостями.

5. Рівень і змістовність наукової новизни

Наукова новизна дисертаційної роботи Куліш-Пеленської Б.І. полягає у поглибленному вивчені фізико-хімічних особливостей комплексного модифікування крохмалю, що передбачає послідовне поєднання хімічної обробки (ацетилювання) та подальшої фізико-хімічної дії у вигляді пластифікації за різних режимів. Такий підхід дозволив обґрунтувати механізми, що визначають структурні перетворення крохмалю та його здатність формувати стабільні композити у складі полілактидної матриці.

Одним із важливих аспектів є встановлення залежності між технологічними параметрами пластифікації — такими як вміст вологи, температура проведення процесу, тривалість обробки, а також ультразвукова стимуляція — та змінами конформаційної організації макромолекул крохмалю. Завдяки поєднанню експериментальних методів, серед яких ^{13}C -спектроскопія і рентгеноструктурний аналіз, авторці вдалося виявити специфіку формування водневих зв'язків і характер міжмолекулярних взаємодій, що впливають на морфологію й структурну впорядкованість готових композиційних систем.

Вперше для опису взаємодії між модифікованим крохмалем і полілактидом використано модель Флорі–Хагінса–Крігбаума, що дозволило здійснити кількісну оцінку сумісності компонентів і визначити оптимальні пропорції для формування рівномірної структури з необхідною стабільністю. Це, у свою чергу, створює підґрунтя для регулювання швидкості біорозкладання полімерного матеріалу відповідно до практичних потреб.

Крім того, значущість результатів полягає у тому, що отримані експериментальні дані дозволяють глибше зrozуміти механізми зміни ступеня кристалічності ПЛА-матриці під впливом модифікованого наповнювача, а також пояснити, як структурна дезорганізація впливає на гідролітичну стійкість і здатність матеріалу розкладатися у природних умовах.

Таким чином, дисертаційна робота розширює наявні уявлення про можливості комбінованого модифікування природних полісахаридів для створення біорозкладних композиційних матеріалів із заданими функціональними

властивостями та відкриває перспективи для подальшого розвитку екологічно орієнтованих технологій у сфері полімерної хімії.

6. Практичне значення результатів

Практичне значення виконаного дослідження чітко доводиться розробленою та науково обґрунтованою технологічною схемою одержання модифікованого крохмалю й композиційних матеріалів на його основі з додаванням полілактиду. У дисертаційній роботі детально обґрунтовано вибір ключових технологічних параметрів, що дозволяють цілеспрямовано регулювати властивості кінцевих композитів. Це забезпечує можливість оптимального поєднання експлуатаційної стабільності матеріалів із їхньою здатністю до біологічного розкладання, що особливо важливо для практичного застосування у виробництві біорозкладної упаковки та виробів одноразового призначення.

7. Академічна добросередовищність

Дисертаційна робота виконана з дотриманням усіх вимог академічної добросередовищності. Використані джерела наведено коректно з покликанням у тексті, авторка не вдається до необґрунтованого запозичення чи фальсифікації даних. Особистий внесок здобувачки чітко визначено, що відповідає принципам прозорості наукової діяльності. Результати дослідження мають чітке підтвердження у вигляді первинних експериментальних даних.

8. Повнота апробації результатів

Результати дослідень у повному обсязі апробовано під час участі здобувачки у профільних наукових конференціях, семінарах і круглих столах, що дозволило обговорити основні положення роботи з фахівцями в галузі полімерної хімії. Публікації у фахових виданнях, зокрема у тих, що індексуються у Scopus і Web of Science, засвідчують належний рівень відкритості результатів та їх доступність для широкого наукового середовища. Це забезпечує високий рівень наукової комунікації і можливість подальшого розвитку досліджень.

9. Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. Недостатньо описано взаємозв'язок морфологічних змін полілактидних матриць під дією пластифікатора і крохмалю та швидкістю біодеградації.

2. Не в повній мірі обґрунтовано вибір методу ацетилювання порівняно з іншими альтернативними в контексті одержання естерифікованого крохмалю для створення полімерних композитів.
3. На отриманих СЕМ фотографіях доцільно було б виділити видимі зміни морфології для кращої візуалізації впливу пластифікатора і наповнювачів.
4. Огляд науково-технічної літератури містить недостатньо інформації і посилань щодо методів одержання ацетильованого крохмалю, зокрема патентних, оскільки цей хімічний процес є загальновивчений.
5. Було б доцільно ширше дослідити вплив часу зберігання модифікованого крохмалю на стабільність його властивостей, оскільки для таких систем є поширеними процеси.
6. В роботі зустрічаються граматичні і стилістичні помилки.

10. Загальний висновок

Дисертаційна робота Куліш-Пеленської Божени Ігорівни «Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів» є цілісним та завершеним дослідженням, що поєднує фундаментальні наукові положення й прикладну орієнтацію. Робота виконана на високому рівні, містить обґрунтовані наукові положення і практичні рекомендації, відповідає вимогам наказу МОН України №40 від 12.01.2017 р. (зі змінами). Автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент

д.т.н., проф., доцент кафедри хімічних
технологій та ресурсозбереження
Київський національний університет
технологій та дизайну

Надія СОВА



Н. СОВА