

Відгук офіційного опонента

Корецької Наталії Ігорівни

на дисертаційну роботу Куліш-Пеленської Божени

«Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії

за спеціальністю 102 – *Хімія*

галузі знань 10 *Природничі науки*

1. Загальна характеристика дослідження та обґрунтованість вибору теми

На сучасному етапі розвитку науки і техніки особливої актуальності набувають комплексні дослідження, спрямовані на розроблення та впровадження у виробничу практику екологічно безпечних полімерних матеріалів, здатних до прогнозованого і керованого розкладання в умовах природного середовища. Зважаючи на глобальні виклики, пов'язані зі зменшенням негативного впливу пластмасових відходів на довкілля, інтерес до таких розробок продовжує зростати у всьому світі. Одним із найбільш перспективних напрямів у цій сфері є створення біорозкладних композитів, що поєднують полімерні матриці й наповнювачі природного походження. Серед таких відновлюваних ресурсів особливе місце належить крохмалю як доступній, біосумісній і біодеградабельній сировині, яка має низьку собівартість і широкий спектр можливостей для модифікування.

Разом із тим, при поєднанні крохмалю з гідрофобними полімерними матрицями, зокрема такими як полілактид, постає проблема їх сумісності. До них належать обмежена сумісність фаз, що обумовлює структурну анізотропію системи, підвищену схильність до фазового розшарування, а також властивостей готового матеріалу. Саме тому науково-прикладні дослідження у цьому напрямі зосереджується на удосконаленні методів хімічної та фізико-хімічної обробки природних полісахаридів задля поліпшення їхньої взаємодії з синтетичними або напівсинтетичними біополімерами.

Дисертаційна робота Куліш-Пеленської Б.І. заснована на комплексному підході до модифікування крохмалю із використанням поєднаних методів хімічної обробки (зокрема ацетилювання) та фізико-хімічного впливу, зокрема пластифікації. Такий підхід спрямований на підвищення рівня сумісності модифікованого крохмалю з полілактидом, що у свою чергу дозволяє керовано впливати на ключові властивості отриманих композитів: їхні фізико-механічні параметри, сорбційні характеристики та здатність до біологічного розкладання.

Тематика дослідження повною мірою відповідає актуальним науковим і прикладним завданням сучасної хімії полімерів, що розвивається у контексті реалізації принципів сталого розвитку. Отримані результати мають важливе значення як для фундаментальної науки, так і для практичної діяльності у сфері виробництва біорозкладних упаковок та інших виробів одноразового використання, які відповідають сучасним екологічним вимогам.

2. Достовірність та валідність отриманих результатів

Наукові положення, висновки та практичні рекомендації, сформульовані у дисертаційній роботі, мають високий ступінь достовірності, що забезпечується методологічною правильністю побудови експериментальної частини дослідження. Для оцінки ефективності різних способів модифікування крохмалю й впливу отриманих змін на сумісність із полілактидом застосовано комплекс сучасних аналітичних методів, серед яких ІЧ-спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, сканувальна електронна мікроскопія, реологічні дослідження, аналіз сорбційних властивостей та кінетики водопоглинання.

Наявність контрольних серій експериментів із використанням немодифікованого крохмалю дозволила провести зіставний аналіз отриманих даних, що дало можливість кількісно оцінити вплив ступеня ацетилювання і типу пластифікатора на структуру та властивості композицій. Узгодженість результатів між різними групами досліджуваних зразків свідчить про високу валідність застосованих методик, їх відтворюваність та обґрунтованість сформульованих висновків.

3. Повнота та відповідність опублікованих праць змісту дисертації

Результати дисертаційного дослідження здобувачки знайшли належне відображення у низці наукових публікацій, що включають статті у фахових виданнях України, а також у рецензованих журналах, які індексуються у міжнародних наукометричних базах даних Scopus та Web of Science. Окрім того, ключові положення дослідження були апробовані на міжнародних та всеукраїнських конференціях, що підтверджує відкритість наукового обговорення отриманих результатів у професійному середовищі.

Такий рівень публікаційної активності свідчить про повноту відображення основних наукових результатів дисертаційної роботи у відкритому доступі, що відповідає вимогам до здобуття ступеня доктора філософії і сприяє підвищенню міжнародної видимості виконаних досліджень.

4. Структурна організація та логіка викладу матеріалу

Дисертаційна робота Куліш-Пеленської Б.І. характеризується чіткою структурною організацією та логічною послідовністю викладу матеріалу. Робота складається зі вступу, п'яти основних розділів, висновків, списку використаних джерел (що налічує понад 150 найменувань), а також додатків із ілюстративними та експериментальними матеріалами. Загальний обсяг тексту становить 175 сторінок, що відповідає типовим вимогам до робіт такого рівня.

Кожен розділ дисертації структуровано відповідно до поставлених завдань: від огляду сучасного стану проблеми, критичного аналізу існуючих методів модифікування крохмалю й оцінки сумісності полімерів до докладного опису експериментальної частини та аналізу впливу параметрів модифікування на властивості готових композиційних матеріалів. Така побудова роботи забезпечує послідовність і цілісність подання матеріалу, а також дозволяє простежити взаємозв'язок між окремими етапами дослідження.

5. Оцінка змісту дисертації

У **вступі** дисертаційної роботи ретельно обґрунтовано актуальність обраної теми, відзначено затребуваність тематики в умовах розвитку технологій біополімерів і впровадження принципів сталого виробництва. Авторкою чітко визначено мету дослідження, сформульовано комплекс завдань, що відображають послідовний шлях досягнення поставленої мети, а також конкретизовано об'єкт і

предмет дослідження. Особлива увага приділена характеристиці наукової новизни та практичної значущості одержаних результатів, що дозволяє не лише поглибити теоретичні уявлення про механізми модифікування крохмалю, а й забезпечує підґрунтя для їх практичного застосування у виробництві екологічно безпечних матеріалів. Також у вступі окреслено зв'язок виконаних досліджень з чинними науковими програмами та планами кафедри і установи, що підкреслює інтегрованість теми у загальний контекст розвитку галузі.

Перший розділ дисертації цілком присвячено всебічному аналізу сучасного стану наукових досліджень, що стосуються різних підходів до хімічного, біохімічного та фізичного модифікування нативного крохмалю. Узагальнено новітні дані щодо застосування методів естерифікації, зокрема ацетилювання, а також впливу окиснення, прищепленої полімеризації та фізичних методів, таких як пластифікація, ультразвукова й термічна обробка, на структурні й експлуатаційні характеристики крохмалю. Окремо окреслено питання впливу зазначених процесів на гідрофільність, сорбційні й реологічні властивості полімерної системи. Значну увагу приділено огляду сучасних концепцій щодо підвищення сумісності крохмалю з полілактидом при формуванні біорозкладних композиційних матеріалів.

Другий розділ містить докладну характеристику сировини, що застосовувалася у дослідженні, включаючи нативний крохмаль, полілактид, пластифікатори гліцерин і епоксидовану соєву олію. Авторкою наведено опис методик модифікування крохмалю різними способами та технології виготовлення полілактидних композиційних матеріалів із його використанням. Окремо наведено комплекс аналітичних методів дослідження фізико-хімічних, сорбційних, реологічних та експлуатаційних властивостей, що дозволило повноцінно оцінити ефективність модифікування. Подано перелік лабораторного та аналітичного обладнання, а також зазначено основні умови проведення інструментальних методів аналізу, що підвищує достовірність та відтворюваність результатів.

У **третьому розділі** представлено результати експериментального дослідження процесу пластифікування крохмалю із застосуванням гліцерину та

епоксидованої соєвої олії. Ґрунтовно охарактеризовано вплив ключових технологічних параметрів — вологовмісту, температури, тривалості модифікування, а також дії ультразвуку — на структурні й конформаційні зміни крохмалю. Детально розглянуто закономірності зміни гідрофобності, динамічної в'язкості, індексу течії та поведінки системи залежно від складу та режимів обробки. Окремо розкрито особливості зміни поверхневих властивостей модифікованих композицій.

Четвертий розділ присвячено дослідженню фізико-хімічних аспектів ацетилювання крохмалю як одного з ефективних методів зниження його гідрофільності та підвищення сумісності з полілактидом. Показано результати кінетичного аналізу процесу ацетилювання, виявлено залежність ступеня заміщення від часу реакції, співвідношення реагентів і кількості каталізатора. Наведено результати оцінки сумісності з ПЛА, обґрунтованої за моделлю Флорі–Хаґінса–Кріґбаума. Описано вплив модифікування на сорбційні, механічні та теплофізичні властивості одержаних композитів.

П'ятий розділ дисертації узагальнює результати досліджень впливу складу та природи використаних модифікаторів на морфологічні особливості, структурну стабільність і біодеградацію композиційних матеріалів на основі полілактиду й модифікованого крохмалю. Детально розкрито, як варіювання концентрації пластифікатора та його амфіфільні властивості впливають на кристалічність матриці, швидкість деструкції та проникність матеріалу для вологи. Представлено принципову схему технологічного процесу одержання розроблених композитів та надано практичні рекомендації щодо впровадження результатів у виробництво.

Висновки роботи чітко узгоджені з поставленою метою та сформульованими завданнями дослідження. Вони містять ключові наукові та практичні положення щодо ефективності комбінованого модифікування крохмалю для створення полілактид-крохмальних матеріалів із регульованими експлуатаційними та біодеградаційними властивостями.

Загалом структура й логіка викладу матеріалу відповідають сучасним вимогам до оформлення кваліфікаційних наукових праць та забезпечують

цілісність, послідовність і повноту розкриття результатів проведеного дослідження.

6. Академічна доброчесність

Дисертаційна робота Куліш-Пеленської Б.І. виконана з дотриманням основних принципів академічної доброчесності та етичних норм наукової діяльності. Всі використані наукові джерела наведені у списку літератури з відповідними покликаннями в тексті, що свідчить про належний рівень академічної культури здобувачки. Результати експериментів мають чітко визначений власний характер, що підтверджується описом методик проведення досліджень, а також коректною інтерпретацією та зіставленням отриманих даних.

Будь-які ознаки недоброчесного запозичення, фальсифікації результатів чи фабрикації даних у роботі відсутні. Особистий внесок автора чітко виокремлено у спільних публікаціях. Такий підхід відповідає сучасним вимогам до дисертаційних досліджень та забезпечує прозорість і достовірність наукових висновків.

7. Наукова новизна та теоретична значущість

Наукова новизна проведеного дослідження полягає у всебічному встановленні закономірностей впливу хімічного та фізико-хімічного модифікування крохмалю на його структурно-функціональні характеристики, а також на параметри сумісності з полілактидом у складі багатокомпонентних біополімерних композиційних систем. У роботі вперше реалізовано комплексний підхід, який поєднує процеси ацетилювання нативного крохмалю з подальшою пластифікацією за участю різних типів пластифікаторів, включаючи амфіфільні сполуки. Такий підхід дав змогу отримати композити з підвищеною структурною стабільністю та контрольованою швидкістю біодеградації, що є важливим для практичного застосування в екологічно безпечних упаковках та одноразових виробках.

Важливою складовою наукової новизни є дослідження та всебічна оцінка реологічних властивостей композиційних систем, які безпосередньо визначають технологічність їхньої переробки різними методами (екструзія, лиття під тиском тощо). Уперше проведено кількісний аналіз параметра сумісності крохмалю з

полілактидом із використанням моделі Флорі–Хагінса–Крігбаума, що дозволило не лише оцінити ефективність міжфазної взаємодії компонентів, а й прогнозувати структурну поведінку системи за різних експлуатаційних умов.

Крім того, отримані експериментальні дані значно розширюють сучасні наукові уявлення про механізми міжмолекулярної взаємодії у багатокомпонентних полімерних системах природного походження, де поєднуються полярні та амфіфільні сполуки. Теоретична значущість дослідження полягає у створенні методологічної основи для подальшого розвитку наукових підходів до конструювання біорозкладних композицій із регульованими властивостями за рахунок спрямованого впливу на конформацію макромолекул, надмолекулярну структуру та параметри міжфазної взаємодії.

8. Практичне значення результатів дослідження

Практична цінність проведеного дослідження підтверджена розробленням принципової технологічної схеми виготовлення пластифікованих полілактид-крохмальних композицій з використанням модифікованого крохмалю, який має поліпшені адгезійні та сорбційні властивості. Отримані експериментальні результати мають прикладний характер і спрямовані на використання у виробництві біорозкладної упаковки та інших виробів одноразового призначення.

Факт практичної апробації результатів дисертації підтверджується актом випробувань розробленого композиту на ТОВ «Репласт» та актом впровадження результатів дисертаційних досліджень Куліш-Пеленської Божени Ігорівни у навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка». Це засвідчує реальну прикладну орієнтованість дослідження та його потенціал до масштабування і комерційного використання.

9. Зауваження щодо змісту дисертації

Незважаючи на високий науково-технічний рівень виконаної роботи, доцільно звернути увагу на деякі моменти, що мають рекомендаційний характер:

1. В огляді літератури недостатньо інформації надано щодо процесів фізико-хімічного модифікування крохмалю, яке має місце в роботі (естерифікація з наступною пластифікацією).

2. У розділі об'єкти та методики експериментів наведена інформація щодо використаного крохмалю, проте незрозумілий такий параметр як кислотність з одиницями виміру см^3 .

3. В методиках досліджень не наведено методику визначення ступеня кристалічності полілактидних композитів.

4. Незрозуміло чому в роботі для обробки ультразвуком був вибраний лише гліцерин як пластифікатор, а подальша робота присвячена по більшій мірі ЕСО.

5. У роботі запропонована принципова технологічна схема одержання модифікованого крохмалю і композитів з ПЛА, проте доцільно було б доповнити схему діапазонами ключових технологічних параметрів (температура, час, співвідношення компонентів) для полегшення практичної апробації.

6. У роботі для скорочення назви полімерів використовується українські і інколи англійські скорочення, необхідно привести до єдиного варіанту.

10. Загальний висновок

Дисертаційна робота Куліш-Пеленської Божени Ігорівни «Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів» є завершеним самостійним науковим дослідженням, що має вагоме теоретичне значення та практичну спрямованість. Робота виконана на високому науковому рівні з дотриманням усіх вимог академічної доброчесності та відповідає критеріям, що висуваються до кваліфікаційних праць на здобуття наукового ступеня доктора філософії згідно з наказом МОН України №40 від 12.01.2017 р. (зі змінами).

На підставі викладеного вважаю, що автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент

к.т.н., науковий співробітник відділу хімії і біотехнології горючих копалин

Відділення фізико-хімії горючих копалин

Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л. М. Литвиненка НАН України



Наталія КОРЕЦЬКА