ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, доцента Косенко Екатерины Александровны на диссертацию **Юсупова Булата Наилевича** на тему «Композиции на основе смесей сополимеров этилена и винилового спирта с полиэтиленом и этилен-винилацетатными сополимерами», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Актуальность темы.

Работа направлена на решение одной из центральных проблем современного полимерного материаловедения – создание смесевых композиций с прогнозируемым комплексом свойств, так как наличие полных данных о свойствах индивидуальных компонентов не позволяет точно предсказать характеристики получаемого материала. Особую сложность представляют смеси полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта (СЭВС). Являясь термодинамически несовместимыми системами, они склонны к расслоению при переработке, что препятствует достижению синергетического эффекта от их комбинации. Расширение ассортимента таких композиций требует всестороннего изучения структурных характеристик и их влияния на эксплуатационные свойства, чем и обусловлена фундаментальная значимость работы.

Актуальность диссертационной работы диктуется острой практической необходимостью создания новых барьерных материалов. СЭВС обладает уникальной стойкостью по отношению к органическим растворителям и практически абсолютной непроницаемостью для кислорода, углекислого газа и азота, однако его широкому самостоятельному применению препятствует высокая гигроскопичность и стоимость. Смешивание СЭВС с крупнотоннажными гидрофобными полимерами (полиэтиленом, ЭВА) открывает путь к созданию доступных композитов для пищевой упаковки и топливных систем. При этом исследование широкого интервала концентраций (в отличие от традиционно изучаемых 5–15% масс. СЭВС) имеет ключевое значение для оптимизации составов под конкретные промышленные задачи.

Диссертационная работа Юсупова Б.Н. посвящена комплексному исследованию структуры и свойств бинарных полимерных систем на основе сополимера этилена и винилового спирта (СЭВС) в смесях с крупнотоннажными полиолефинами, а также разработке на их основе новых композиционных материалов.

Анализ содержания, оформления работы и ее завершенность.

Диссертационная работа состоит из реферативно-вводной части, включающей введение и литературный обзор (глава 1), экспериментальной части (Глава 2), в которой представлены материалы и методы испытаний, обсуждения результатов (Глава 3) с представлением интерпретации

полученных экспериментальных данных, заключения, списка использованных источников и приложения.

Диссертационная работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка, 8 таблиц и 133 наименования источников списка литературы.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы научной работы, сформулирована цель, задачи диссертационного исследования, его методология, научная новизна и теоретическая и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, результаты их апробации и публикации.

Глава 1 представляет собой развернутый аналитический обзор, который служит теоретической базой для диссертационного исследования. Текст написан грамотным научным языком, логически структурирован и последовательно подводит читателя от общих вопросов полимерного материаловедения к узкой проблематике работы.

Автор демонстрирует высокий уровень владения термодинамикой полимерных растворов, систематизирует все известные подходы к решению задачи совмещения полярных и неполярных полимеров – от введения промышленных добавок (RETAIN™) до механохимии образования блок-сополимеров. Это создает контекст для выбора конкретных путей модификации, которые будут исследоваться экспериментально.

Также в данной главе корректно обозначена проблема вторичной переработки многослойных материалов. Указание на то, что влияние состава вторичного материала на его структуру практически не изучено, является сильным обоснованием актуальности именно данной диссертационной работы.

Обзор насыщен примерами того, как морфология (размер слоев, инверсия фаз) влияет на конечные характеристики (барьерные, механические). Это показывает понимание автором ключевой зависимости «состав – структура – свойство», которая станет основой для интерпретации результатов глав 2 и 3.

В главе 2 изложено детальное описание материально-технической базы исследования.

В разделе 2.1 представлена исчерпывающая информация об исследуемых материалах. Указаны марки исследуемых полимеров, производители, нормативная документация (ГОСТ, ТУ), а также физико-химические свойства, сведенные в информативную таблицу 2.1. Это обеспечивает полную воспроизводимость эксперимента. В качестве объектов исследования использованы полиэтилен высокого давления ПЭВД, сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВА), полиэтилен низкого давления (ПЭНД), сополимеры этилена с виниловым спиртом (СЭВС).

Перечень методов испытаний полностью соответствует заявленным во введении задачам. Выбранный инструментарий сочетает прямые микроскопические методы (интерферометрия) с косвенными

интегральными (ДСК, экстракция) и стандартными механическими испытаниями. Особого внимания заслуживает использование метода лазерной интерферометрии, что повышает научную ценность полученных данных о границах раздела фаз.

Глава 3 является центральным разделом диссертации, в котором систематизированы экспериментальные данные и проведена их глубокая интерпретация. В диссертации последовательно раскрывается связь между макроскопическими свойствами материалов, их надмолекулярной структурой и химическим составом. Результаты ДСК сопоставляются с данными селективной растворимости, реологии и механики, что позволяет построить целостную картину формирования структуры полимерных смесей СЭВС с полиолефинами.

Установлено фундаментальное свойство систем – полная термодинамическая несовместимость во всем интервале температур. Однако ключевым результатом стало доказательство наличия приповерхностного смешения за счет диффузионного механизма при приложении внешнего давления. Результаты лазерной интерферометрии подтверждают отсутствие зон взаимодиффузии на границе раздела. Дополнение данных ДСК-исследованием сдвига пиков плавления позволило выявить минимальную сегментальную растворимость, возникающую под воздействием интенсивных механических сдвиговых усилий при переработке.

Выявленное уменьшение энтальпии плавления (ΔH) свидетельствует об аморфизации компонентов смеси. Автор корректно интерпретирует это как результат стерических затруднений при кристаллизации, вызванных присутствием чужеродных цепей, что подтверждает наличие слабых межфазных взаимодействий даже в несмешивающихся системах.

Анализ отклонений от аддитивности плотности позволил сделать косвенный вывод о разрыхлении или уплотнении аморфной фазы. Отрицательное отклонение для смесей с ПЭ объясняется формированием мелкокристаллических структур, а положительное для смесей СЭВА-СЭВС – образованием водородных связей между гидроксилами СЭВС и карбонильными группами СЭВА.

Автором точно определена пороговая концентрация инверсии фаз. Установление факта образования непрерывной фазы СЭВС уже при содержании 17–18 % об. объясняет резкий скачок барьерных свойств композиций. Методологически важным является использование двух экстрагентов (*о*-ксилол и ДМСО), что позволило подтвердить морфологию системы независимо от точки зрения (растворение матрицы или дисперсной фазы).

Результаты оценки сорбционно-диффузионных характеристик полностью коррелируют с данными селективной растворимости. Показано, что введение всего 15–20 % об. СЭВС снижает проницаемость до уровня полипропилена. Особое внимание уделено нелинейному снижению

коэффициента диффузии, что служит еще одним доказательством раннего формирования сплошной непроницаемой сетки СЭВС.

При исследовании поверхностно-энергетических характеристик зафиксирована **смена функциональности поверхности**. Наблюдаемое изменение параметра кислотности D с нейтрального (для ПЭ) на основной (при малых добавках СЭВС), а затем снова на кислотный, объяснено конформационными перестройками макромолекул в поверхностном слое.

Описана типичная для гетерогенных смесей картина охрупчивания материала при введении жесткого компонента (СЭВС). Важным нюансом является обнаруженное увеличение предела текучести для смесей с ПЭВД, которое автор обоснованно трактует как эффект микроармирования матрицы частицами дисперсной фазы СЭВС.

Зафиксировано парадоксальное снижение показателя текучести расплава (ПТР) при добавлении низковязкого СЭВС к вязким полиолефинам. Автор выдвигает аргументированную гипотезу о протекании процессов химической деструкции с последующей рекомбинацией радикалов (скрытая сшивка), что подтверждается восстановлением текучести при введении антиоксидантов (табл. 3.3).

Полученные композиции на основе вторичного ПЭНД, СЭВС и отходов многослойных пленок демонстрируют механическую прочность на уровне первичных полимеров, барьерные свойства, превосходящие ПЭНД и практически не уступающие дорогостоящему полипропилену (ПП), экономическую выгоду (стоимость ~110–175 р/кг против 171–182 р/кг за ПП). Подтверждение работоспособности технологии положительным заключением индустриального партнера (ООО «Сибур-инновации») переводит работу из разряда чисто академических в разряд готовых инженерных решений.

Таким образом, представленные результаты исследований убедительно доказывает научную новизну и демонстрируют достижение цели исследования, сформулированной во введении.

В заключении обобщены основные результаты исследований и представлены выводы по работе, они содержательны, имеют как научную, так и практическую значимость. Приведенные результаты и выводы диссертации свидетельствуют о достижении поставленной цели и решении сформулированных задач исследования.

Диссертационная работа изложена хорошим научным языком, аккуратно оформлена, отвечает предъявляемым требованиям по качеству оформления. Представленный в диссертации материал логично структурирован, изложен технически грамотно, оформлен в полном соответствии с требованиями, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Степень обоснованности результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность и обоснованность полученных результатов диссертационной работы не вызывает сомнений, так как исследования

проведены с применением современного оборудования в строгом соответствии с действующими ГОСТами с использованием математических моделей и расчетов с высоким уровнем научного анализа экспериментальных данных. Результаты полученных исследований не противоречат основным положениям физико-химии полимеров. Выводы диссертации базируются на согласованных данных различных независимых методов анализа. Совпадение результатов разных методик подтверждает их объективность.

Диссертационная работа прошла необходимую апробацию: основные результаты исследования изложены в 13 научных публикациях, из них 6 входит в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук и доктора наук». Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 7 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Научная новизна исследований, достоверность и обоснованность полученных результатов, выводов и рекомендаций

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении механизма приповерхностного смешения. Впервые для систем на основе СЭВС и полиолефинов экспериментально доказано, что при полной термодинамической несовместимости в объеме приложение внешнего давления выше температур плавления обоих полимеров инициирует диффузионное проникновение сегментов макромолекул в эпитаксиальные слои фаз (приповерхностное смешение).

В обнаружении смены функциональности поверхности. Выявлена резкая смена кислотно-основных характеристик поверхности пленок: при введении сополимера этилена с виниловым спиртом (имеющего кислотную природу по Льюису) в матрицу полиэтилена нейтральная поверхность полимера становится основной (до 50% об. СЭВС). Установлено, что этот эффект обусловлен конформационными перестройками функциональных групп в поверхностном слое бинарной смеси.

В определении критической концентрации инверсии фаз методом селективной растворимости. Впервые количественно установлено, что сополимер этилена и винилового спирта образует непрерывную фазу уже при его содержании в смеси с ПЭВД или ПЭНД всего 17–18 % об. Доказано, что именно раннее формирование этой непроницаемой сетки препятствует экстракции основного компонента органическими растворителями.

В Разработке состава композиционного материала из вторичного сырья. Научно обоснован состав композиции на основе вторичного ПЭНД и отходов многослойных барьерных пленок с добавлением первичного СЭВС. Показано, что введение малеинизированного полиэтилена (из структуры отходов) выступает эффективным компатибилизатором, позволяющим достичь сорбционно-диффузионных характеристик, превосходящих таковые для первичного полипропилена.

Основные результаты работы.

Основные результаты диссертационной работы можно разделить на фундаментальные (научные) и прикладные (практические).

Фундаментальные научные результаты:

Установлена полная термодинамическая несовместимость. Доказано, что смеси сополимера этилена и винилового спирта (СЭВС) с полиэтиленом (ПЭВД, ПЭНД), этилен-винилацетатными сополимерами (СЭВА) и полипропиленом являются двухфазными системами во всем интервале температур и концентраций.

Выявлен механизм приповерхностного смешения. Установлено, что при полной несовместимости в объеме приложение внешнего давления выше температур плавления полимеров позволяет реализовать диффузионное проникновение сегментов макромолекул СЭВС в поверхностные слои полиолефинов по сорбционному и диффузионному механизмам.

Обнаружена смена функциональности поверхности. Зафиксирован переход кислотно-основных свойств поверхности смесей полиэтилен/СЭВС из нейтральной фазы в основную (при содержании СЭВС до 50% об.) за счет конформационных перестроек гидроксильных групп в пограничном слое.

Определена критическая концентрация инверсии фаз. Методом селективной растворимости доказано, что СЭВС образует непрерывную пространственную сетку уже при содержании 17–18 % об., становясь дисперсионной средой для остальных компонентов.

Прикладные и технологические результаты:

Разработаны эффективные барьерные композиции. Установлено, что введение всего 15–20 % об. СЭВС снижает коэффициент проницаемости гексана и толуола для полиэтилена до значений ниже аддитивных и сопоставимых с чистым полипропиленом.

Создан материал на основе вторичного сырья. Разработана композиция из дробленого вторичного ПЭНД (20–30 %), первичного СЭВС (20–30 %) и отходов многослойных пленок (10 %). Полученный материал:

По своим деформационно-прочностным свойствам практически не уступает первичному ПЭНД.

По сорбционно-диффузионным характеристикам существенно превосходит ПЭНД и практически не уступает первичному полипропилену, используемому для производства тары под растворители.

Доказана экономическая эффективность. Расчетная стоимость разработанной композиции (110–175 руб./кг) значительно ниже стоимости первичного полипропилена для экструзионно-выдувного формования (171–182 руб./кг).

Получено подтверждение индустриального партнера. На опытную партию материала получено положительное заключение ООО «Сибур-инновации» от 24.03.2026, подтверждающее возможность его использования для изготовления емкостей хранения ГСМ и органических растворителей.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о межфазных явлениях в несовместимых системах. Работа расширяет фундаментальные знания о границах раздела фаз в смесях полиолефинов с полярными полимерами. Установлено, что даже при полной термодинамической несовместимости (отсутствии взаиморастворимости в объеме) приложение внешних сил инициирует приповерхностное смешение по диффузионному механизму.

В обосновании механизма формирования морфологии. Доказано раннее формирование непрерывной фазы СЭВС (при 17–18 % об.) за счет его низкой вязкости в расплаве. Это уточняет классические представления об инверсии фаз и позволяет прогнозировать барьерные свойства смесей без проведения длительных испытаний на проницаемость.

В выявлении конформационных перестроек на поверхности. Обнаруженная смена функциональности поверхности с нейтральной на основную является важным вкладом в теорию кислотно-основных взаимодействий полимеров. Результаты дают новое понимание того, как химический состав объемных фаз определяет поверхностную энергию и адгезионный потенциал гетерогенных систем.

В установлении роли радикальных процессов в реологии. Выдвинута и подтверждена экспериментально (путем введения антиоксидантов) гипотеза о том, что аномальное снижение текучести расплава смесей вызвано скрытой механохимической сшивкой макромолекул под действием свободных радикалов, образующихся при деструкции СЭВС.

Практическая значимость работы заключается в создании импортозамещающих материалов для хранения ГСМ. Разработаны композиции на основе вторичного ПЭНД и отходов многослойных пленок, которые по сорбционно-диффузионным характеристикам превосходят полиэтилен низкого давления и практически не уступают первичному полипропилену — основному промышленному стандарту для производства канистр под топливо и растворители.

В решении экологических проблем утилизации отходов. Предложен способ переработки трудноутилизируемых многослойных барьерных пленок. Вместо захоронения их предлагается использовать как источник компатибилизатора (малеинизированного полиэтилена) и дополнительного полимерного сырья.

В снижении себестоимости продукции. Расчетная стоимость разработанных композиций (110–175 руб./кг) ниже стоимости первичного полипропилена (171–182 руб./кг). Это делает материал конкурентоспособным на рынке промышленной тары.

В определении оптимальных рецептур. Установлены четкие границы применимости компонентов: содержание СЭВС рекомендуется ограничивать уровнем 20–30 % масс. для сохранения перерабатываемости методом экструзии с раздувом, а отходы многослойных пленок эффективны в качестве 10%-го компатибилизирующего агента.

Практическая ценность подтверждена положительным заключением индустриального партнера (ООО «Сибур-инновации») от 24.03.2026, что свидетельствует о готовности технологии к опытно-промышленному внедрению.

Соответствие содержания автореферата основным положениям и выводам диссертации, качество оформления автореферата

Материал, представленный в автореферате, и опубликованные диссертантом научные публикации в полном объеме отражают основные положения диссертационной работы, соответствуют ее содержанию и задачам исследования, раскрывают положения научной новизны и практической значимости. Автореферат изложен в объеме, достаточном для понимания существа проеденных исследований, и оформлен в соответствии с предъявляемыми требованиями.

Анализ качества оформления диссертации

Диссертация написана хорошим научным языком, аккуратно оформлена, отвечает предъявляемым требованиям по качеству оформления. Представленный в диссертации материал логично структурирован, изложен технически грамотно, оформлен в полном соответствии с требованиями, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация и автореферат Юсупова Б.Н. соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. М.: Стандартинформ. – 2012.

Несмотря на высокий уровень проработки материала и несомненную практическую значимость, при анализе представленного текста диссертации можно выделить следующие **замечания и рекомендации:**

1. Представленные калориметрические данные (ДСК) убедительно фиксируют отрицательное отклонение от аддитивности, однако интерпретация этого эффекта требует уточнения. Поскольку ДСК позволяет оценить лишь термокинетические параметры, для более убедительного подтверждения гипотезы о термодинамической несовместимости и изменении морфологии (в частности, уменьшении размеров кристаллитов) было бы целесообразно дополнить исследование прямыми структурными методами, например, результатами рентгеноструктурного анализа.
2. В работе не приведена оценка погрешностей измерений механических характеристик, а также отсутствует статистическая обработка данных. Проведение дисперсионного анализа позволило бы количественно обосновать влияние концентрации СЭВС на исследуемые показатели. Кроме того, построение аналитической аппроксимации (например, методом наименьших квадратов) существенно повысило бы прогностическую ценность работы, позволив моделировать свойства материала при произвольном варьировании состава.

3. В работе решается актуальная задача вторичного использования многослойных пленок. Однако не обоснована экономическая эффективность и технологическая применимость смесей полиолефинов на основе вторичного сырья в сопоставлении с существующими решениями для изготовления емкостей под растворители.

4. Имеет место разрыв между описанием практической реализации и фактическим экспериментальным материалом диссертации. В практической значимости указано получение опытных партий с использованием вторичного ПЭНД и отходов барьерных пленок с малеинизированным полиэтиленом. Однако в «Методологии» (Введение) и в Главе 2 (Экспериментальная часть) описано получение смесей только из первичных гранул (ПЭВД 15313-003, ПЭНД 273-83, СЭВС Mitsubishi). Рецептура с использованием отходов и малеинизированного полиэтилена в экспериментальной части недостаточно раскрыта.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней»

Диссертационная работа Юсупова Булата Наилевича «Композиции на основе смесей сополимеров этилена и винилового спирта с полиэтиленом и этилен-винилацетатными сополимерами» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена научная задача по создания высокотехнологичных барьерных материалов из вторичного пластикового сырья.

Диссертационная работа вносит значимый вклад в развитие экономики замкнутого цикла и обеспечение технологического суверенитета отрасли полимерных материалов, предлагая научно обоснованную технологию переработки трудноутилизируемых отходов (вторичного ПЭНД и многослойных пленок) в функциональные высокобарьерные композиты. Практическая реализация результатов позволяет существенно снизить себестоимость отечественной тары для хранения химически агрессивных сред по сравнению с первичным полипропиленом при одновременном решении стратегических экологических задач государства по сокращению объемов захоронения пластиковых отходов.

Диссертационная работа соответствует пунктам 2 и 6 направлений исследований паспорта научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (в актуальной редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Юсупов Булат Наилевич, достоин присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Автор диссертации, Юсупов Булат Наилевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент,
Доктор технических наук, (специальность 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов)
доцент, профессор кафедры «Производство и ремонт автомобилей и дорожно-строительных машин» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Косенко Екатерина Александровна

«16» октября 2026 г.

Подпись Е.А. Косенко заверяю:

Проректор по научной работе Г.С. Мазлумян

«16» октября 2026 г.

125319, Москва, Ленинградский проспект, 64
Тел. 8(499)155-03-86;
E-mail: e.kosenko@madi.ru
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Вход. № 05-9203
«23» 10 2026 г.
подпись