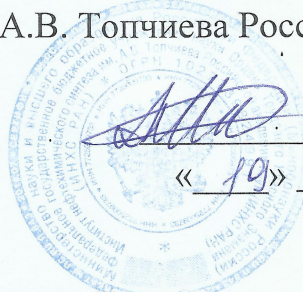


«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук
академик РАН

д.х.н. Максимов А.Л.

« 19 » января 2026 г.



Официальный отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Варьян Иветты Арамовны
«Биоразлагаемые композиции на основе полиолефинов и эластомеров»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»

Диссертационная работа Варьян Иветты Арамовны на соискание ученой степени кандидата химических наук посвящена разработке и всестороннему изучению биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и натурального каучука (НК), обладающих повышенной способностью к биодеструкции в природных условиях.

Актуальность проведенного исследования обусловлена экологической проблемой накопления трудноразлагаемых пластиковых отходов. Выбор объекта исследования — смесевых композиций полиэтилен/натуральный каучук — представляется обоснованным с точки зрения как практического применения, так и фундаментального изучения механизмов деструкции полиолефиновой матрицы. Тема диссертационного исследования Варьян И.А. имеет как теоретическое, так и прикладное значение, поскольку создание полимерных материалов с контролируемыми свойствами биодеструкции отвечает современным требованиям экологической безопасности, ресурсосбережения и устойчивого развития. Композиции такого типа

являются перспективными для использования в упаковочной промышленности, сельском хозяйстве и других отраслях, где необходимы полимеры с ограниченным сроком службы и последующим естественным разложением без образования токсичных продуктов. В настоящее время имеются ряд работ по созданию композитов полиэтилен/каучуки. Однако количество исследований, посвящённых созданию рецептур биоразлагаемых композиционных материалов полиэтилен/натуральный каучук и изучению их деградации немного.

Работа отличается высокой степенью проработанности, сочетанием широкого спектра современных методов исследования и глубокой интерпретацией полученных данных.

Структурно диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, основных результатов и выводов и списка литературы; включает 145 страниц, содержит 24 рисунка, 16 таблиц и 327 литературных источников.

Цель диссертационного исследования – установить характер влияния состава и структуры композиций на основе ПЭНП и НК на их свойства и способность к биodeградации

Во введении обоснована актуальность работы, обусловленная проблемой накопления полимерных отходов и необходимостью создания новых биоразлагаемых материалов. Сформулированы цель и задачи исследования, включающие разработку рецептур композиционных материалов, изучение их физико-механических, термических и морфологических свойств, в зависимости от состава композиций, также исследование кинетики биодеструкции и сопутствующих физико-химических изменений в процессе длительной экспозиции в почвенной среде, выявление факторов, способствующих интенсификации процесса биоодеструкции. Представлены положения, выносимые на защиту, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе проведён глубокий аналитический обзор современных подходов к созданию биоразлагаемых полимеров, включая факторы,

влияющие на биодеструкцию (химическая природа, структура, молекулярная масса, надмолекулярная организация). Особое внимание уделено полиэтилену низкой плотности как трудноразлагаемому полимеру и натуральному каучуку как компоненту, способствующему структурной модификации и ускорению биоразложения. Рассмотрены технологические приёмы получения композиционных материалов (компаундирования), а также физико-химические подходы к активации процессов деструкции, классификация применяемых наполнителей и механизмы взаимодействия компонентов в системах на основе ПЭНП и НК.

Во второй главе представлена подробная методология синтеза композиций ПЭНП/НК с варьируемым содержанием каучука (от 10 до 50 масс.%) и получения пленочных образцов методом горячего прессования. Приведены характеристики используемых материалов (ПЭНП марки 15803-020, НК марки SVR 3L) и описано лабораторное оборудование. Экспериментальный комплекс включает:

- оптическую, атомно-силовую и электронную микроскопию – для анализа морфологии и распределения фаз;
- тесты на прочность, водопоглощение и гидрофильность – для оценки эксплуатационных свойств;
- физико-химические методы анализа – для характеристики химического состава, термостабильности и молекулярных параметров до и после почвенных испытаний;
- почвенные тесты – в течение 5 лет, по ГОСТ 9.060, с целью оценки биодеструкции в условиях, приближенных к естественным.

Следует отметить, что содержание второй главы показывает высокий уровень теоретической подготовки автора, навыки и умение грамотно сочетать различные аналитические подходы для решения комплексной научной задачи.

Особое внимание уделено корректной постановке экспериментов, контролю достоверности получаемых данных и использованию

сертифицированного оборудования. Автор последовательно выстраивает экспериментальную логику исследования – от подбора состава и условий смешения до верификации полученных результатов физико-химическими методами. Такая структурированность и строгость экспериментальной части свидетельствуют о высоком уровне владения современными методами анализа полимерных систем, умении соискателя самостоятельно проводить исследования

Третья глава содержит комплексный анализ морфологии, физико-химических свойств и биодеструктивного поведения смесей ПЭНП/НК. Установлено, что добавление НК существенно влияет на морфологию, надмолекулярную организацию, водопоглощение и гидрофильность композиций. При концентрациях НК более 20 масс.% формируется структура по типу «взаимопроникающих» сеток, что сопровождается ростом площади межфазных границ, увеличением способности к водопоглощению (до 12%) и интенсификацией биоразложения.

Проведён детальный анализ:

- влияния НК на морфологию и прочностные характеристики композиций: установлено, что с увеличением содержания каучука до 50 масс.% прочность материала снижается на 50–74%;
- влияния гидрофилизации поверхности гидрофобного ПЭНП каучуком, и водопоглощения на биоразложение композитов ПЭНП/НК;
- совместное действие физических, химических и биологических факторов деструкции, проявляющихся в релаксации полиэтиленовой матрицы, инициировании окислительной и биодеструкции под воздействием натурального каучука;
- процессов биодеструкции в почвенном грунте: при содержании НК 50% через 5 лет экспонирования образцы теряют до 70% массы, подвергаются биообрастанию, эрозии и глубокой химической трансформации, в то время как чистый ПЭНП в этих условиях остаётся практически неизменным;

- взаимосвязь между изменениями молекулярной массы полиэтилена и степенью биодеструкции;
- изменений химического состава образцов, выявленных методами ИК-спектроскопии: зафиксировано исчезновение характеристических полос НК и появление полос карбонильных и амидных групп, свидетельствующих о глубокой окислительной модификации структуры;
- термостабильности образцов, оцененной методами термоанализа (ТГА и ДСК): обнаружено снижение температуры начала деструкции (T_{onset}), а также признаки разрушения структуры высокомолекулярных фракций полимера (метод ГПХ), сопровождающиеся образованием низкомолекулярных олигомерных продуктов (менее 500 г/моль), возникающих вследствие разрыва макроцепей как в аморфной, так и в кристаллической фазе.

Обосновано, что при концентрациях НК свыше 30% образуются композиции, обеспечивающие ускоренное биоразложение ПЭНП в результате комплексного действия: повышения водопроницаемости, доступности для микрофлоры. Показано, что при содержании натурального каучука 40–50 масс.% достигается наилучшее сочетание физико-механических характеристик, водопоглощения и скорости биодеструкции, обеспечивающее экологически безопасное разрушение материала без остаточных фрагментов.

Выполнен сопоставительный анализ с контрольными образцами, выдержанными в инертных условиях, что позволило отделить процессы физической и химической релаксации от реальной биодеструкции.

Установленная катализирующая роль натурального каучука в инициировании окислительной и биодеструкции полиэтиленовой матрицы открывает возможность управления скоростью биоразложения без применения дополнительных модификаторов и добавок.

Таким образом, диссертантом проделана большая, тщательная работа, получены важные результаты. В работе доказана принципиальная возможность создания биоразлагаемых композиций на основе ПЭНП/НК с

заданными эксплуатационными характеристиками и контролируемой скоростью биодеструкции.

Научная новизна исследования заключается в том, что впервые проведено детальное изучение влияния добавок натурального каучука на структуру и свойства композитов на основе полиэтилена низкой плотности. Показано, что натуральный каучук при содержании в ПЭ низкой плотности более 20% масс. оказывает комплексное воздействие на матрицу полиэтилена, способствуя биодegradации пленочных образцов, что сопровождается существенным снижением молекулярной массы. Кроме того, проанализировано влияние различных факторов на механизм и скорость деструкции композиций с различным содержанием натурального каучука при их выдержке в почвенном грунте. Найдена корреляция между изменениями молекулярной массы полиэтилена в природных условиях и степени биодеструкции. Это создает предпосылки для прогностического моделирования свойств полимерных материалов, сроков утилизации и экологическую безопасность их разложения по изменению молекулярно-массовых характеристик с учётом толщины пленочных образцов.

Теоретическая значимость диссертационного исследования заключается в углублении представлений о закономерностях структурных и физико-химических изменений в полиолефиновых матрицах при введении природных эластомеров, а также в уточнении механизмов биодеструкции смесевых композиций на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука. Установленные закономерности влияния содержания каучука на морфологию, кристалличность, водопоглощение и надмолекулярную организацию. ПЭ матрицы расширяют научные представления о роли аморфной фазы и межфазных границ в формировании биоразлагаемости полимерных систем. Полученные результаты вносят вклад в развитие физико-химических основ создания экологически ориентированных полимерных материалов с регулируемой скоростью деструкции с использованием промышленно выпускаемых полимеров.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования разработанных композиций в производстве упаковочных и одноразовых изделий с ограниченным сроком службы, а также в создании материалов для сельскохозяйственного и бытового применения, способных к естественному разложению в почвенной среде без образования токсичных продуктов. Разработанные рецептуры и выявленные технологические параметры получения композиций ПЭНП/НК могут быть использованы при создании промышленных технологий переработки полиолефинов в биоразлагаемые изделия. Результаты исследования также могут служить методической основой для дальнейших работ по модификации полиэтилена природными компонентами и по разработке новых экологически безопасных полимерных материалов.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы не вызывают сомнений и подтверждаются использованием комплекса взаимодополняющих современных физико-химических и инструментальных методов анализа, обеспечивающих многоплановую проверку полученных данных. Все эксперименты выполнены с высокой степенью воспроизводимости, при строгом соблюдении методических условий и корректной статистической обработке результатов. Полученные экспериментальные зависимости логично согласуются между собой и с известными литературными данными, что свидетельствует о корректности интерпретации и надежности сделанных выводов. Использование сертифицированного лабораторного оборудования, системная верификация результатов по различным аналитическим методикам (ИК-спектроскопия, ТГА, ДСК, ГПХ, микроскопия) и их согласованность обеспечивают высокую степень доказательности представленных материалов.

Выводы диссертации отражают полученные результаты.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. Следует отметить, что процессы деструкции полиолефиновых материалов, могут сопровождаться образованием низкомолекулярных и

фрагментированных продуктов, которые потенциально могут переходить в микропластик и сохраняться в почвенной среде. Это обстоятельство не умаляет значимости выполненной работы, но указывает на необходимость дальнейших исследований глубокой биоминерализации и оценки экологических последствий накопления продуктов частичной деструкции в окружающей среде. В перспективе целесообразно дополнить исследования анализом остаточных частиц и вторичных продуктов разложения, что позволит более полно оценить экологическую безопасность разработанных материалов.

2. Таб. 4. автореферата. Как рассчитывали физико-механические свойства образцов после старения? Учитывали их пористость?
3. Возможно было привести размеры включений воздуха в образцах по данным ультразвуковых исследований?
4. Желательно определить совместимость ПЭ и НК известными методами.
5. Литературный обзор написан достаточно поверхностно, несмотря на то, что занимает достаточно большой объем. Из текста литобзора не ясно, какие именно результаты были получены другими авторами при изучении биодеструкции смесевых композиций ПЭНП и натурального. Каков механизм биодеструкции ПЭНП и НК? Какой НК использовали другие исследователи — чистый или с примесями? Отсюда вытекает и вопрос о том, какие новые закономерности биодеструкции смесевой композиции обнаружены автором?
6. Непонятно, почему в качестве объекта исследования использован не чистый полимер, а натуральный каучук, содержащий примеси других веществ. Как эти примеси влияют на процессы биодеструкции не ясно.
7. На рис. 21 приведен ИК-спектр смесевой композиции до и после деструкции. Автору следовало бы привести отдельно ИК-спектры ПЭНП и НК, чтобы было понятно, какие сигналы в смесевой композиции отвечают какому полимеру. Кроме того, автор утверждает, что в НК содержатся белки и другие примеси. Их наличие можно подтвердить ИК-спектроскопически, а заодно и понять, что с ними происходит в результате биодеструкции

8. В работе не приведены исходные кривые ДСК, ТГА, ГПХ, а только результаты анализа. Это снижает наглядность полученных результатов. Например, автор не приводит молекулярно-массовых характеристик ПЭНП и ПИ, только их смеси. Однако тезис о том, что в композиции деструкции происходит за счет исчезновения каучука, был бы наглядно продемонстрирован трансформацией кривых ММР.

9. На стр. 79 диссертации написано: «Способность натурального каучука поглощать воду связана с наличием у него глобулярной структуры и некаучуковых составных частей (белков, смол, минеральных веществ), которые образуют оболочки глобул, что создает благоприятные условия для диффузии влаги». О какой глобулярной структуре идет речь? Каково водопоглощение самого НК? Насколько гидрофильным он является (какой для него контактный угол)? Какая доля НК находится на поверхности композита?

10. На стр 68 диссертации и в автореферате автор ошибочно называет 1,4-цис-полиизопрен стереорегулярным. Этот полимер характеризуется геометрической изомерией, но не обладает стереоизомерией.

11. Имеют место не совсем корректные термины и выражения, например:

- стр. 21: усилению хрупкости на удар;
- стр. 21-22: Для разложения полимеров используются биологические ферменты, выделяемые отдельными видами грибов и микроорганизмов;
- стр. 24: Как правило, биоразлагаемые добавки ускоряют скорость разложения за счёт снижения прочности определённых свойств полимера и повышения их привлекательности для микроорганизмов;
- стр. 26: Непонятно, что автор имеет ввиду под термином «компактная молекулярная структура полиэтилена»;
- стр. 53: Тепловая емкость образца;
- стр. 91: в кристаллической части и уплотнение аморфной фазы.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку представленной работы и не затрагивают её основных выводов. В целом, диссертация И.А. Варьян является завершённой научно-квалификационной

работой, в которой решена актуальная задача в области создания и исследования биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена низкой плотности и натурального каучука, обладающих регулируемыми физико-химическими свойствами и способностью к биодеструкции в природных условиях.

По актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, с изменениями Постановления Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335, в ред. Постановления Правительства РФ от 01 октября 2018 г. № 1168), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Варьян Иветта Арамовна, **заслуживает** присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Отзыв ведущей организации обсужден и одобрен на заседании полимерной секции Ученого совета ИНХС РАН, протокол № 1 от 19.01.2026.

Отзыв подготовил:

Герасин Виктор Анатольевич,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник,
заведующий сектором полимерных нанокомпозитов.



Подпись к.х.н. Герасина В.А. заверяю
Ученый секретарь ИНХС РАН,
Доктор химических наук, доцент



 Костина Ю.В.

Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел: +7(495)955-42-01, e-mail: director@ips.as.ru