

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу

**Зарипова Ильназа Ильгизовича**

**«Синтез и свойства сложнэфирных пластификаторов на основе  
оксиэтилированных спиртов»**

на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.12. – Нефтехимия (химические науки)

### **1. Актуальность темы диссертации**

Развитие современной нефтехимической промышленности немислимо без применения полимерных материалов. Среди них эластичные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ) находят широкое применение в различных областях.

Наибольшее распространение при производстве эластичных ПВХ-материалов в качестве пластификатора общего назначения получил диоктилфталат (ДОФ), занимающий по объемам применения лидирующую позицию. В настоящее время рынок пластификаторов и области их применения находятся под влиянием строгих директив по охране окружающей среды и здоровья человека. В настоящее время в результате проведенных исследований установлено, что применение ДОФ негативно влияет на организм человека (класс опасности – 2). В связи с этим поиск новых альтернативных экологичных и пожаробезопасных бесфталатных пластификаторов для ПВХ-пластиков является крайне важной и актуальной задачей.

В этой связи замена ДОФ новыми пластификаторами для поливинилхлоридных композиций общего назначения: сложными эфирами дикарбоновых, фосфорной кислот и оксиэтилированных спиртов не имеющими отрицательных качеств, присущих ДОФ, является актуальной и целесообразной.

### **2. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Основные выводы, сформулированные в диссертации Зарипова Ильназа

Ильгизовича, являются научно-обоснованными. Все эти сведения получены на основании имеющейся научной и патентной литературы, а также проведения большого объема экспериментальных исследований, проведенных с применением современных методов и новейшего оборудования, выводы, результатов которых находятся в соответствии с фундаментальными законами, не вызывает сомнения.

### **3. Достоверность и научная новизна диссертационной работы**

Положения, выводы и результаты диссертационной работы Зарипова И.И. являются новыми, достоверными и подтвержденными экспериментально и документально.

Новизна результатов заключается в том, что автором получены и определены физико-химические свойства бесфтالاتных сложноэфирных пластификаторов на основе дикарбоновых кислот – глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот и оксиэтилированных алифатических спиртов – бутоксиэтанола, феноксиэтанола; сложных эфиров фосфорной кислоты и оксиэтилированных алифатических и ароматического (ксиленола) спиртов. Установлено, что полученные глутараты, адипинаты, азелаинаты, себаценоваты, фосфаты характеризуются низкими значениями кислотного числа и массовой доли летучих веществ.

Установлены закономерности влияния химического строения новых сложных эфиров дикарбоновых кислот и оксиэтилированных спиртов на совместимость с ПВХ и показана эффективность пластифицирующего действия полученных сложноэфирных соединений. Выявлено, что феноксиэфиры в сравнении с бутоксиэфирами глутаровой, адипиновой, азелаиновой, себаценовой кислот имеют меньшую критическую температуру растворения ПВХ, что свидетельствует об их лучшей совместимости с данным полимером. Дибутоксиэфиры характеризуются большей пластифицирующей эффективностью в сравнении с ДОФ и обеспечивают достижение аналогичной твердости при их меньшей дозировке.

#### **4. Значимость результатов диссертации для науки и практики**

Научная ценность диссертационного исследования Зарипова И.И. заключается в определении кинетических параметров реакции этерификации дикарбоновых кислот оксиэтилированными спиртами, позволяющими обосновать технологические принципы их получения в качестве пластификаторов композиций на основе ПФХ.

Автором определено влияние химической структуры полученных сложных эфиров дикарбоновых кислот на совместимость с поливинилхлоридом, а также на эффективность пластифицирующего действия.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что предложены ряд пластификаторов – дифеноксидиэтилглютарат, дифеноксидиэтиладипинат, бензилфеноксидиэтиладипинат, дифеноксидиэтилселаинат и дифеноксидиэтилсебадинат, придающих ПВХ-пластикатам термостабильность, устойчивость к УФ-излучению и изменению цвета при нагреве в ряде случаев превосходящих ранее используемый ДОФ. При этом дифеноксидиэтиладипинат и дибутоксидиэтилселаинат придают ПВХ-пластикату марки ИО 45-12 лучшую морозостойкость.

Фосфатные пластификаторы бутоксиэтилдифеноксидиэтилфосфат, трифеноксидиэтилфосфат и фенилдиксиленилфосфат предложены к использованию при получении кабельного ПВХ-пластиката марки ППО 30-35, применение которых повышает их огнестойкость (повышает значение кислородного индекса до 35%) и снижает дымообразование (максимальная оптическую плотность дыма при тлении и горении).

Пластификатор фенилдиксиленилфосфат испытан в сочетании с наполнителем вермикулитом и получены обнадеживающие результаты по снижению горючести и дымообразующей способности поливинилхлоридных материалов.

#### **5. Оценка содержания диссертации, степень ее завершенности в целом и качество оформления**

Диссертационная работа Зарипова И.И. посвящена решению актуальной задачи, выполнена на высоком научном уровне, представляет значительную

ценность для науки и практики. Диссертация представляет собой завершённое исследование, оформленное в полном соответствии с требованиями ВАК РФ.

#### **6. Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научных изданиях**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 23 научных трудах, в том числе: 5 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и Web of Science, 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 12 работ в материалах международных и всероссийских конференций, получено 3 патента РФ.

#### **7. Соответствие содержания автореферата основным идеям и выводам диссертации**

Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

#### **8. Замечания и недостатки диссертационного исследования**

1. Имеются расхождения в количественном выражении определяющего для рецензируемой работы показателя «Кислородный индекс». На стр. 83 указывается, что кислородный индекс ПВХ составляет 47%, в то время как в литературе свидетельствуется, что он составляет 42%. Объяснения автора, что это связано с, возможно, различными методиками измерения не имеет под собой основы, так как имеется ГОСТ на определение кислородного индекса.
2. В работе неоднократно и в цели, и в выводах указывается задача замены вредных фталатных пластификаторов на менее опасные. Однако на протяжении всей работы, за редким исключением, нет сравнения свойств композиций с использованием разработанных пластификаторов с диоктилфталатом, а проводится сравнение с непластифицированным ПФХ. Табл. 3.11, 3.12 Логично было сравнить свойства полученных пластификаторов с диоктилфталатом.
3. Непонятно, почему, испытывая действие разработанных фосфорорганических пластификаторов по сравнению с ДОФ, заменяется только часть последнего. Логично, что все фосфорорганические пластификаторы, как и вновь.

разработанные, придают композициям огнестойкость. Корректнее было бы сравнить действие разработанных фосфорных пластификаторов с традиционно используемыми.

4. Оценивая действие нового продукта на основе скорлупы яиц, диссертант сравнивает его с чистым ПВХ и с ПВХ-композиции не содержащей наполнителя. (Стр.101 Табл. 4.3.) Корректнее было сравнивать с композицией, включающей мел и вновь разработанные пластификаторы. Вот если бы взять и наполнитель на основе скорлупы яиц и новые пластификаторы вместе, тогда это был бы прорыв. А то, новые пластификаторы исследуются отдельно частично взамен ДОФ и др. А влияние наполнителя на основе скорлупы яиц, доломит и вермикулит с новыми пластификаторами всего один раз.

5. В таблице 4.9 приведено, что температура хрупкости, стала минус 50 ° С, то есть понизилась на 5 градусов, что является положительным фактором. Но не объяснено почему это произошло.

6. В ряде случаев в работе отсутствует характеристика используемых веществ и материалов (Стр. 36 Не охарактеризован этиленоксид) или вообще приводится общая характеристика вещества без химического названия ( Стр.38 катализатор, стр. 107 фосфорсодержащий пластификатор) в рецептурах приводится вещество ДИНФ без расшифровки.

7. В работе очень много сокращений, которые не являются общепризнанными, а введены автором. В таком случае полагается в начале работы привести принятые сокращения. Их отсутствие очень затрудняет чтение работы.

8. В работе присутствуют повторы: во введении и во введение к главе 3 пишется одно и тоже.

## **9. Заключение**

Оценивая диссертационную работу в целом, считаю, что она полностью соответствует специальности 1.4.12. – Нефтехимия (химические науки) в части «создания научных основ производства технически полезных продуктов (топлива и масла, растворители и др.) и альтернативных видов топлив». Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены

новые научно обоснованные решения по разработке ранее не использованных бесфтлатных пластификаторов на основе дикарбоновых, фосфорной кислот и оксиэтилированных ароматических спиртов для поливинилхлоридных композиций, и соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель Зарипов Ильназ Ильгизович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия (химические науки).

Официальный оппонент  
доктор технических наук (02.00.06),  
профессор, профессор кафедры  
«Технология синтетического каучука»  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет»

Зенитова Любовь Андреевна

« 30 » мая 2024 г.

Почтовый адрес организации: 420015,  
РФ, Республика Татарстан  
г. Казань, ул. К. Маркса, 68  
Тел.: +7(917)394-97-67  
E-mail: liubov\_zenitova@mail.ru

Подпись Зенитовой Л.А. заверяю

