

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Юрія Станіславовича Бодачівського «Синтез, властивості й застосування олеохімічних полісульфанів», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія до спеціалізованої Вченої ради Д 26.220.01 в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

Розробка нових способів одержання органополісульфанів, як ефективних присадок до мастильних матеріалів, на основі відновлювальної сировини – етилових естерів жирних кислот - безумовно є актуальною задачею органічного синтезу, зокрема нафтохімії. Саме вирішенню цього питання присвячена дана дисертація.

Робота виконана в рамках планових науково-дослідних робіт відділу поверхнево-активних речовин Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України: «Олеохімічний синтез ПАР і практично важливих ультрадисперсних речовин в мікроемульсіях», «Синтез поверхнево-активних речовин і ультрадисперсних речовин у міцелярних і мікроемульсійних системах», «Розробка та впровадження олеохімічних багатofункціональних додатків до мастильних матеріалів і пластичних мастил покращеної якості» цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Біологічні ресурси і новітні технології біоенергоконверсії», «Розроблення безвідходного комплексу енергоефективних і ресурсо-зберігаючих технологій з виробництва паливно-мастильних матеріалів на базі олійних культур та побічних продуктів від їх виробництва» Цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України з розроблення наукових засад раціонального використання природно-ресурсного потенціалу та сталого розвитку.

Оцінюючи новизну наукових результатів дисертації, вважаю, що до основних здобутків можна віднести:

- розробку способів модифікації олій з одержанням базової сірковмісної оливи для виготовлення мастильних матеріалів, що захищено трьома патентами України;

- практичне втілення одержаних результатів з розробкою Технічних умов і виготовленням дослідної партії у 100 кг присадки Ентерол-10S та наробкою дослідної партії (100 кг) мастила залізничного ЖРО;
- дані по дослідженню противозношувальних і антизадирних властивостей мастильних матеріалів на основі синтезованих полісульфанів.

Достовірність отриманих результатів забезпечується коректним проведенням відповідних експериментів за допомогою сучасних методів дослідження (ІЧ, ЯМР спектроскопія, хроматографія, калориметрія, трибологія), а також коректним співставленням отриманих даних з літературними результатами.

Обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації базується на аналізі отриманих експериментальних даних в рамках сучасних уявлень та положень органічної хімії.

Дисертація складається зі анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури (164 посилання) та 8 додатків з науково-технічною документацією. Усього -175 сторінок.

У вступі дисертантом чітко окреслено актуальність дослідження, зв'язок роботи з науковими програмами, обґрунтовано мету роботи, а також висвітлено досить суттєве наукове й практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі (огляд літератури) підсумовано досягнення у галузі синтезу органічних полісульфанів для їх цільового використання як поліфункціональних додатків до мастильних матеріалів. Дисертантом порівняно існуючі промислові й лабораторні методи отримання органосульфанив (такі як сульфування елементним сульфуром, сірководневе сульфування й сульфування дитіохлоридом з дехлоруванням) та охарактеризовано їх основні переваги та недоліки у відповідності до сучасних положень зеленої хімії та усталених технологій. З проведеного огляду було сформульовано основні завдання дисертаційної роботи, що полягають у підборі поновлювальної сировини, розроблених досить «чистих» методів синтезу тіоестерів, дослідженні їх будови, механізмів утворення та властивостей, а також

у виготовленні мастильних матеріалів з поліпшеними властивостями за використання синтезованих продуктів.

У другому розділі дисертації висвітлено матеріали і методи, що використовувалися у дисертаційній роботі. Дисертантом підібрано й проаналізовано досить широку вибірку ліпідної сировини – 4 олії та курячий жир, і важливим є залучення нехарчової ріпакової високоерукової олії та курячого жиру як побічного продукту. Для характеристики синтезованих речовин дисертант використовував сучасні аналітичні методи (ЯМР та ІЧ спектроскопія, диференціальна скануюча калориметрія), а для передбачення механізмів реакцій – квантовохімічні методи з раціонально підібраними умовами моделювання. Вивчення експлуатаційних властивостей (антиокиснювальні, реологічні, трибологічні, антикорозійні, механічні, біорозкладання) базувалося на використанні методів відповідним до вітчизняних та зарубіжних стандартів, що безумовно підтверджує достовірність отриманих результатів.

Третій розділ роботи присвячено розробленню методів синтезу олеохімічних полісульфанів. Проведено ряд синтетичних досліджень, що включає: модельні реакції на основі взаємодій між етил олеатом та елементним сульфуром за різних умов процесу; двохстадійну трансформацію тригліцеридів жирних кислот через попередній алкохоліз метиловим, етиловим, пропіловим, бутиловим, пентиловим, гексиловим спиртами та наступним сульфуруванням елементним сульфуром; сульфурування етилових естерів жирних кислот з використанням активаторів сіркової вулканізації або з додаванням лінійних α -олефінів, нонілфенолів чи цинк динонілфенілдитіофосфатів; комплексу вулканізацію алкілових естерів жирних кислот бензоїл пероксидом та елементним сульфуром. Слід відмітити ретельність проведення проведених синтезів з їх детальним описом. Зокрема, експерименти до дослідженню впливу десяти синтезованих активаторів на перебіг процесу сульфурування етилових естерів жирних кислот (табл. 3.3-3.5). Дисертант є досить кваліфікованим хіміком-синтетиком, тому що «не побоявся» виконувати експерименти з токсичними CS_2 та H_2S . В результаті було розроблено двостадійний спосіб

одержання полісульфанів на основі природних олій, який не супроводжується виділенням сірководню.

У четвертому розділі викладено результати досліджень щодо будови синтезованих полісульфанів та їх властивостей, а також можливих механізмів їх утворення. В основному це результати ІЧ, ЯМР спектроскопічних та калориметричних досліджень (рис. 4.1-4.9). Значну увагу приділено квантовохімічному моделюванню як утворення реакційно здатних радикалів або цвіттер-іонів сірки з стабільних молекул S_8 (табл. 4.1-4.2), так і їх взаємодії з модельним цис-2-бутеном (схема 4.3).

Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості синтезованих сульфанив було протестовано у мастильних композиціях і показано, що одержані продукти покращують в'язкісно-температурні, антиокиснювальні й трибологічні властивості нафтових олів, а також не зумовлюють корозію чорних чи кольорових металів.

П'ятий розділ присвячено тестуванню синтезованих продуктів у складі мастильних матеріалів. Зокрема, розроблено пластичне мастило з використанням сульфурованих етилових естерів жирних кислот ріпакової олії, що вирізняється поліпшеними експлуатаційними та екологічними характеристиками. Також, на основі сульфурованих естерів та гліцерину, як побічного продукту виробництва біодизелю, створено водні емульсійні мастильно-холодильні засоби з високою колоїдною стабільністю та придатними для практики трибологічними параметрами.

Слід відмітити, що дисертантом разом з науковим керівником та двома компаніями-виробниками розроблено технологічні регламенти на виробництво синтезованих продуктів і виготовлено дві дослідно-промислові партії: присадка Ентерол-10S та мастило залізничне ЖРО по 100 кг. Це можна вважати добрим прикладом реалізації результатів наукових досліджень на практиці.

Наведені в дисертації та авторефераті список опублікованих праць відображує повноту оприлюднення отриманих експериментальних даних та сформульованих висновків. За матеріалами дисертаційної роботи отримано 3 патенти України на винаходи і опубліковано 19 наукових праць, з яких 6 статей

у провідних фахових журналах, 5 – у збірниках наукових праць і 8 тез доповідей в матеріалах конференцій. Автореферат повністю відображує зміст дисертації.

Зауваження:

- в наведеній схемі 3.9, яка ілюструє можливу взаємодію сірки з етиловим естером ненасиченої кислоти в присутності бензоїл пероксиду, показано утворення зв'язків сірки з бензольним кільцем. Це припущення слід було б підкріпити посиланнями на відповідну літературу.
- можливо, наробку присадки Ентерол-10S краще було б зробити на основі курячого жиру, як відходу, а не на ріпаковій олії, як потенційному харчовому продукті;
- дисертація перенасичена скороченнями, тому її важко читати. Наприклад, «Рис. 4.6 ІЧ-спектри БЕЖК (I), ІБП-10S-БЕЖК(II), ІОБП-10S-БЕЖК(III)».

Зроблені зауваження не впливають на високу позитивну оцінку дисертації в цілому.

Загалом, дисертаційна робота Ю.С. Бодачівського є актуальною, завершеною науковою роботою, в якій одержано нові практично важливі полісульфани. За науковою і практичною новизною отриманих результатів дисертація повністю відповідає вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій згідно Положення “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння звання старшого наукового співробітника”, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія.

Директор Інституту сорбції та проблем
ендоекології НАН України
член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор

Підпис
чл.-кор. НАН України,
д.хім. наук, професора В.В. Брея
Засвідчую
Вчений секретар ІСПЕ НАН України



В.В. Брей

к.х.н. С.І. Мелешевич