

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Бодачівського Юрія Станіславовича

«Синтез, властивості й застосування олеохімічних полісульфанів»

поданої до спеціалізованої Вченої ради Д 26.220.01

в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія

Загальні дані про структуру та обсяг дисертації. Дисертаційна робота Бодачівського Ю.С. викладена на 175 сторінках, складається зі вступу, огляду літератури з виокремленням проблемних питань і постановкою завдань для їх вирішення, характеристики вихідних реагентів та методів досліджень, п'яти розділів (чотирьох розділів власних досліджень), висновків, списку використаної літератури з 164 найменувань та 8 додатків, в яких приведена науково-технічна документація на виробництво дослідних партій продуктів та акти їхніх дослідно-промислових напрацювань.

Роботу виконано в рамках планових науково-дослідних робіт відділу поверхнево-активних речовин Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря 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 багатофункціональних 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.

Актуальність роботи. Діорганілсульфани – ковалентні сполуки, що містять в своїй структурі дивалентний сульфур чи полісульфанові угруповання, які наділяють їх комплексом специфічних властивостей. Не зважаючи на різноманітне застосування і потреби промисловості, більшість методів отримання органосульфанив засновані на важко біорозкладаваній нафтохімічній сировині, потребують використання токсичних реагентів, підвищеного тиску, високовартісних каталізаторів та додаткової стадії утилізації побічних продуктів. Наведені факти зумовлюють пошук нових методів синтезу органосульфанив із залученням екобезпечної відновлювальної сировини. Тому хімічні перетворення олійної сировини та її похідних з отриманням екобезпечних органосульфанив, є актуальною проблемою сучасності.

Вся робота чітко і логічно-послідовно структурована. Уже в першому розділі, на відміну від традиційного викладу огляду літератури, дисертант узагальнив результати досліджень, опублікованих в науково-технічній і патентній літературі, із синтезу органосульфанив сульфуруванням алкенів, алкілфенолів, жирних кислот та їхніх естерів елементним сульфуром, сірководнем й дитіодихлоридом. Увагу сконцентровано на використанні відновлюваних джерел та їхніх різноманітних композиціях, органосульфани з яких надають мастильним матеріалам різного призначення поліфункціональних, зокрема антизадирних і протизношувальних властивостей за одночасного підвищення еко-токсикологічної безпеки навколишнього середовища. Виходячи з аналізу виокремлена низка невирішених завдань фундаментального і прикладного характеру, які лягли в основу подальших досліджень.

У другому розділі дисертації, приведена характеристика вихідних реагентів та методів дослідження синтезованих речовин і матеріалів. Олеохімічні полісульфани отримували на основі продуктів перетворення соняшникової, ріпакової, ріпакової високоерукової і гірчичної олій та курячого жиру. Для отримання алкілових естерів жирних кислот використовували: метанол, етанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол та *n*-гексанол, а вулканізацію отриманих похідних здійснювали елементним сульфуром, або послідовно бензоїл пероксидом та сульфуром.

Третій розділ роботи присвячено синтезу полісульфанів на основі вищих жирних кислот олій і жирів, їх естерів та модифікованих похідних. В результаті

розроблено екобезпечний спосіб одержання олеохімічних полісульфанів шляхом алкоголізу тригліцеридів та наступної вулканізації алкілових естерів жирних кислот елементним сульфуром і бензоїл пероксидом з високими виходами основного продукту (90–100%). Встановлено оптимальні умови проведення процесу за попередження виділення сірководню чи утворенням побічних продуктів. На основі естерів кислот олій чи курячого жиру та їхніх композицій з лінійними α -олефінами, нонілфенолами або цинк динонілфенілдитіофосфатом синтезовано низку нових перспективних полісульфанів.

Також, синтезовано активатори вулканізації алкенів та встановлено, що найефективнішими серед них в реакціях сульфування етилових естерів жирних кислот є цинк дибутилдитіокарбамат, його суміш з цинк оксидом або суміш цинк оксиду зі стеариноювою кислотою, які знижують температуру до 151-155 °С і скорочують тривалість перебігу реакції у два рази за досягнення виходів продуктів 96-97 %.

У четвертому розділі досліджено будову синтезованих речовин методами елементного аналізу, газорідинної хроматографії, ІЧ-спектроскопії, ЯМР та диференціально скануючої калориметрії. Встановлено, що синтезовані сульфуровмісні сполуки є комплексними структурами з різним ступенем зшивання, що складаються з лінійних та циклічних полісульфанів. Такі міркування підтверджено квантовохімічними розрахунками, а також запропоновано нові уявлення про механізми реакції сульфування, що перебігає як за полярним, так і вільно-радикальним напрямками.

П'ятий розділ присвячений розробленню мастильних матеріалів з використанням олеохімічних полісульфанів, де приводиться методи розроблення мастильних матеріалів, зокрема методика виготовлення пластичних мастил та мікроемульсійних водних мастильно-охолоджуючих технічних засобів мікроемульсійного типу. Дисертант також приводить рекомендації щодо використання розроблених мастильних матеріалів.

Наукова новизна отриманих результатів.

Розроблено екобезпечний ресурсо- й енергозощадливий метод отримання полісульфанів шляхом вулканізації алкілових естерів жирних кислот олій та курячого жиру елементним сульфуром та бензоїл пероксидом.

Досліджено вплив активаторів вулканізації на процес сульфуровання АЕЖК й показано, що найбільш ефективними є цинк дибутилдитіокарбамат та його суміш з цинк оксидом, або суміш цинк оксиду із стеариновою кислотою, які суттєво пом'якшують умови перебігу реакції.

Методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, ЯМР, диференціально скануючої калориметрії та реологічними дослідженнями в залежності від співвідношення вихідних реагентів, температури, тривалості сульфуровання та наявності активаторів доведено будову синтезованих речовин. Показано, що синтезовані ОС – комплексні структури різного ступеню зшивання, які складаються з сульфуровмісних циклічних та лінійних похідних естерів жирних кислот.

З використанням квантово-хімічних моделей оптимізовано будову виявлених молекул та обчислено енергетичні параметри перебігу ймовірних реакцій. Передбачено, що приєднання за подвійними зв'язками перебігає шляхом взаємодії октасульфурової за полярним механізмом, а заміщення алільних воднів алкенів радикалами дисульфурової – за вільно-радикальним механізмом. Продемонстровано, що утворені таким чином сульфани чи гідросульфани можуть взаємодіяти з вихідними алкенами чи іншими інтермедіатами з формуванням циклічних та лінійних продуктів.

Дослідженням фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей полісульфанів показано, що вони мають антиокиснювальні, протизношувальні і антизадирні властивості, завдяки яким рекомендовані як функціональні добавки до мастильних матеріалів.

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях та особистий внесок у них автора.

Основні результати дисертаційної роботи повністю опубліковано в шести статтях фахових виданнях, а також у збірниках матеріалів конференцій і трьох патентах України. Аналіз і узагальнення науково-технічної інформації, виокремлення нерозв'язаних проблем і формулювання задач для їх вирішення, синтез олеохімічних полісульфанів і дослідження їхньої будови та

властивостей, квантово-хімічні розрахунки та обґрунтування механізмів перебігу реакції сульфурування виконані безпосередньо дисертантом. Синтез алкілових естерів жирних кислот, розроблення активаторів сульфурування на основі гуанідину проведено, створення мастильних матеріалів й дослідження їхніх властивостей виконано у співпраці з співавторами наукових робіт.

Разом з тим, при знайомстві з дисертаційною роботою та авторефератом виникли наступні питання, зауваження і побажання:

1. У дисертаційній роботі, в якості вулканізуючого агента був використаний пероксид бензоїлу та прискорювач вулканізації ZnO, активатори гуанідин та ін., це прискорювачі низької активності, тому і пояснення в дисертації є «що вплив певно проявляється опосередковано...». на с.66, розділ 3. Відомо, що до прискорювачів високої активності відносяться: тіазол «Каптакс» та ультра прискорювач Тіурам (додають до 0,4%). Чи розглядався такий варіант та асортимент прискорювачів вулканізації, які дозволили б зменшити кількість домішок сірки, прискорити реакцію та збільшити вихід продукту?
2. В дисертації не було досліджено молекулярну масу та молекулярно-масовий розподіл синтезованих ОС – комплексних структур різного ступеню зшивання, які складаються з сульфуровмісних циклічних та лінійних похідних естерів жирних кислот. Доцільно було б провести відповідні дослідження для підтвердження сітчастої структури отриманих зразків.
3. Цілком слушним, на мою думку, було б проведення термічних досліджень матеріалів, що містять сульфуровмісні циклічні та лінійні похідні естерів жирних кислот у своїй структурі з використанням методів ДТА та ТГА, де можна було б прослідкувати, які відбуваються фізико-хімічні перетворення полісульфанів з ендо- та екзоефектами у

відповідному інтервалі температур та підтвердити можливість їх використання при високих температурах. Чому не були проведені термічні дослідження отриманих продуктів?

- 4) В дисертації зустрічаються неточності у визначеннях, зокрема на с.18, 26.

Зроблені зауваження не зменшують цінності роботи і не впливають на її позитивну оцінку в цілому. Дисертаційна робота Ю.С. Бодачівського є завершеною кваліфікаційною науковою роботою та містить низку нових наукових результатів. За актуальністю, науковим рівнем та обсягом виконаних досліджень, їх практичному значенню дисертаційна робота **“Синтез, властивості й застосування олеохімічних полісульфанів”** повністю відповідає вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій пп. 11, 12, 13 Положення “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 року (зі змінами внесеними згідно постановою Кабінету Міністрів України №656 від 19 серпня 2015 року), які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор **Бодачівський Юрій Станіславович**, без сумніву, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.13 – нафтохімія та вуглехімія.

Старший науковий співробітник
відділу хімії олігомерів та сітчастих полімерів
Інституту хімії високомолекулярних сполук
НАН України, кандидат хімічних наук

Н.В. Гудзенко

Підпис Гудзенко Н.В. засвідчую
Учений секретар ІХВС НАН України,
к.х.н.



В.Л. Будзінська

16 жовтня 2018 р.