

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Сафронова Олега Ігоровича «Синтез і властивості азотовмісних присадок та мастильних матеріалів на основі олій і фосфатидів», подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Актуальність обраної теми

Україна не забезпечує власних потреб у нафті та продуктах її перероблення, зокрема мастильних матеріалах. В умовах зменшення запасів нафти, підвищення її вартості та зростання вимог до охорони навколишнього природного середовища пошук альтернативної, екологічно безпечної сировини для одержання мастильних матеріалів набуває надзвичайно важливого значення. Рослинні олії є такою потенційною поновлювальною та доступною сировиною при виробництві мастильних матеріалів різноманітного призначення. Хімічним модифікуванням рослинних олій можна отримати продукти з певними корисними функціональними властивостями. Відходи олійно-жирової промисловості також є цінним вторинним матеріальним ресурсом, який можна перетворити в продукти, придатні для подальшого використання.

Таким чином, одержання нових мастильних матеріалів різного призначення на основі біологічно-відновлюваної олійної сировини є перспективним і актуальним завданням як з економічної, так і з екологічної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами, планами

Дисертаційна робота виконана в рамках планових науково-дослідних робіт у відділі поверхнево-активних речовин Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України: «Олеохімічний синтез ПАР і практично важливих ультрадисперсних речовин в мікроемульсіях» (№ держреєстрації 0112U002652, 2015–2016 рр.); «Синтез поверхнево-активних речовин і ультрадисперсних речовин у міцелярних і мікроемульсійних системах» (№ держреєстрації 0117U000098, 2017–2020 рр.); «Розроблення безвідходного комплексу енергоефективних і ресурсозберігаючих 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 (№ держреєстрації 0115U002922, 2015–2019 рр.); ЦПФД 9.2-17 ВХ НАН України «Біоресурси – альтернативна сировина для хімічної промисловості». Розділ 2. «Поверхнево-активні речовини і матеріали на основі технічних жирів та відходів харчової промисловості» (№ держреєстрації 0117U000097, 2017–2021 рр.)

Ступінь достовірності та обґрунтованості наукових положень, висновків та результатів дисертації

Наукові положення та висновки за результатами досліджень дисертаційної роботи коректно обґрунтовані та ґрунтуються на основних положеннях та закономірностях хімічної технології. Достовірність отриманих експериментальних результатів роботи підтверджується використанням стандартизованих методик визначення фізико-хімічних властивостей отриманих мастил на основі рослинних олій та фосфатидного концентрату, а також даних ІЧ-спектроскопії і дериватографії.

Наукова новизна положень, висновків та результатів дисертації

У дисертаційній роботі сформульовано та обґрунтовано низка положень, що відзначаються науковою новизною:

– вперше досліджено технологічно одностадійне амідування/амінування рослинних олій через їх проміжне епоксидування. Встановлені раціональні умови перетворень з врахуванням можливого співвідношення реагуючих речовин, рН середовища, наявності каталізатора, часу та температури процесу;

– набуло подальшого розвитку ефективне використання отриманих амідамінів як N-вмісних антиоксидантів у складі товарних олів;

– науково обґрунтовано та створено методологічні засади ефективного використання рослинної сировини для синтезу сечовинних мастил. Одержання сечовинних мастил з використанням амідованих етилендіаміном олійних продуктів позитивно впливає на їх антиокиснювальні властивості завдяки більшій кількості атомів азоту та амінних груп в молекулах загусника;

– вперше показано, що трет-бутилат калію може використовуватися як ефективний каталізатор реакції амідування ацилгліцеридів олій амінами різної структури.

Практична цінність положень, результатів та висновків дисертаційної роботи.

Здобувачем розроблено метод одержання захисних присадок до мастильних матеріалів шляхом епоксидування олій з подальшим введенням амінної складової за карбонільною та епоксидною групами. Встановлено можливість реалізації процесу амідування з високими виходами в одному реакційному об'ємі з використанням каталізаторів та без них. Проведені стендові випробування одержаних амідамінів в складі мастил у порівнянні з товарними зразками. Показано, що введення у мастильні композиції розроблених захисних присадок у кількості 1,5 % дозволяє досягти задовільних показників захисту від корозії та окиснення. Розроблено новий метод утилізації відходів олійного виробництва – фосфатидного концентрату – шляхом його амідування етилендіаміном з подальшою конденсацією з полізоціанатом. Отримані при цьому високотемпературні сечовинні мастила можуть використовуватися за температур 180–200 °С без додавання функціональних присадок. Одержано сечовинні мастила на основі олій шляхом амідуванням

етилендіаміном з подальшою конденсацією з поліізоціанатом та введенням розроблених захисних присадок. Проведені випробування показали можливість їх використання за температур до 150–200 °С.

Розроблені рецептура і технологія виготовлення сечовинного мастила «УРІНОЛ» (ТУ У 19.2-03563790-019:2019), яке призначене для застосування в вузлах тертя технологічного обладнання, що працює в умовах підвищених температур, високих швидкостей і в контакті з агресивними середовищами. Організовано його дослідно-промислове виробництво на ТОВ «НВП РІМОЛ».

Структура та обсяг роботи

Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, додатків та списку використаних літературних джерел (120 найменувань). Загальний обсяг дисертації складає 145 сторінок друкованого тексту. Дисертаційна робота містить 13 таблиць, 12 рисунків і 15 схем.

У *вступі* обґрунтовано вибір теми дослідження, сформульовано мету, задачу, об'єкт та предмет дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, зазначено особистий внесок здобувача, наведено дані про апробацію та публікації основних результатів досліджень, структуру та об'єм дисертаційної роботи.

У *першому розділі* проаналізовано сучасний стан виробництва і використання олій, побічних і вторинних жирових продуктів, а також можливість комплексного перероблення олій та побічних жирових продуктів у функціональні добавки до сучасних мастильних матеріалів. Проведений аналіз дозволив означити основні напрямки та завдання досліджень дисертаційної роботи.

Другий розділ містить коротку характеристику вихідних рослинних олій, фосфатидного концентрату і хімічних речовин, що використані у дослідженнях. Приведені методи визначення фізико-хімічних властивостей готових продуктів та методи експлуатаційних випробувань отриманих мастильних матеріалів.

Третій розділ містить результати досліджень амідування/амінування тригліцеридів кислот ріпакової олії через стадію їх епоксидування. З метою оптимізації процесу здобувачем досліджено двостадійний синтез в одному реакційному об'ємі:

– на першій стадії реакцію епоксидування під дією пероксиду водню та значного надлишку мурашиної кислоти;

– на другій стадії реакцію амідування/амінування тригліцеридів під дією аліфатичних амінів та аміноспиртів в умовах кислотного (НСООН) або лужного (КОН) гідролізу первинних тригліцеридів та наступної реакції їх амідування (через утворену карбоксильну групу) та амінування (через епоксидний фрагмент).

Встановлено, для отримання кінцевих продуктів з високим виходом при збільшенні довжини вуглеводневого ланцюга амінів на один атом вуглецю в середньому потрібно підвищувати температуру синтезу на 5–15 °С разом зі збільшенням тривалості процесу на 0,5–1,5 год. Введення каталізаторів

(гідроксидів лужних металів) дозволяє пом'якшити ці умови, знизити температуру на 15–30 °С і зменшити час проведення реакції на 2–5 годин. Для визначення будови синтезованих сполук використано метод ІЧ-спектроскопії.

Розроблено аналоги промислових композицій мастил із застосуванням синтезованих амінамідів як додатків та досліджено їх експлуатаційні властивості у порівнянні з товарним мастилом Літол-24. Показано, що введення амідамінів в мастильні композиції покращує їх антиокислювальні та антикорозійні властивості, при цьому об'ємно-механічні властивості мастил залишаються незмінними.

У *четвертому розділі* наведені результати розробки сечовинних мастил на основі олій та фосфатидного концентрату. Хімізм процесу за першою стадією визначає взаємодія фосфатидного концентрату з етилендіаміном з утворенням амідамінів та взаємодію останніх за другою стадією з 4,4'-дифенілдіізоціанатом. В процесі досліджень встановлено слабку каталітичну дію гідроксидів лужних металів, що стало причиною пошуку та розробки іншого каталізатора процесу. Здобувачем як основний каталізатор процесу запропоновано трет-бутилат калію, однак хімічна сутність дії каталізатора не встановлена. Адже, наприклад, якщо виходити із сили основ (pK_b), то гідроксиди лужних металів (NaOH, KOH) є більш активними каталізаторами у порівнянні з трет-БуОК.

Для розроблених сечовинних мастил на основі олій та фосфатидного концентрату досліджено експлуатаційні властивості у порівнянні з товарним мастилом Маспол. Випробування показали, що вони не поступаються промислового зразку порівняння і можуть замінити існуючі мастила мінерального походження.

В розділі наведена технологічна схема отримання сечовинних мастил на олійній основі та показники якості розробленого мастила «УРІНОЛ» згідно з нормативно-технічною документацією.

Загальні висновки подані лаконічно і в цілому відображають основні наукові і практичні результати роботи, відповідають поставленій меті та завданням роботи.

Повнота викладення основних результатів дисертації в опублікованих працях

Результати основних наукових досягнень, здобутих автором у ході виконання дисертаційної роботи, опубліковані у 11 наукових працях, із них: 6 статей у наукових виданнях України, з яких 5 статей у фахових виданнях, з яких 1 стаття – у виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus, 1 патент України на винахід, 1 патент України на корисну модель, 3 тези доповідей на наукових конференціях. Друковані праці висвітлюють основний зміст дисертації.

Відповідність змісту автореферату дисертації

Зміст автореферату загалом ідентичний зі змістом та основними положеннями дисертаційної роботи.

Зауваження до дисертаційної роботи

1. Узагальнення та висновки до першого розділу (стор. 49) мали б у більшій мірі відповідати меті і задачам дослідження роботи, зазначених у вступі (стор. 16–17).

2. З тексту роботи не зрозуміло, який об'єм експериментальних досліджень здійснив здобувач, адже на рисунках 3.1–3.3 та 4.1–4.3 відсутні експериментальні точки, а в самій роботі зазначено, що проведена «низка синтезів» (стор. 59, стор. 77).

3. Отриманий в підрозділі 3.1.1 експериментальний матеріал варто було б подати у вигляді узагальненої таблиці з акцентом на оптимальні умови епоксидування тригліцеридів кислот ріпакової олії, як це зроблено в підрозділі 3.1.2 – в табл. 3.1. наведено умови амідуювання епоксидованих олій та виходи основного продукту.

4. В роботі зазначено, що з метою оптимізації технології виробництва амідамінів вищих жирних кислот олій реакції епоксидування тригліцеридів кислот та амідуювання епоксидованих олій поєднали та проводили в одному реакційному об'ємі (стор. 61). При цьому в роботі наведено окремо загальну методику епоксидування тригліцеридів з виділенням готового продукту (підрозділ 3.1.1, стор. 57) та загальну методику синтезу амідамінів з епоксидованих олій (підрозділ 3.1.2, стор. 62). Поєднання двох реакцій в одному реакційному об'ємі не передбачає виділення проміжного продукту. Чи впливає на вихід кінцевих амідамінів послідовне проведення двох зазначених реакцій в одному реакційному об'ємі?

5. В роботі не обґрунтовано кількість використаного каталізатора (КОН) при амідуюванні епоксидованих олій (стор. 62) та мольне співвідношення олія / амін при одержанні сечовинних мастил на основі олій (стор. 76).

6. Бажано було б навести техніко-економічні розрахунки виготовлення розроблених сечовинних мастил. Яка собівартість готового продукту за запропонованою технологією?

7. У роботі зустрічаються вирази «в літературі», «з літератури відомо», «результати співпали з літературними джерелами» (стор. 43, 60, 61, 70), при цьому посилання на відповідну літературу відсутні. Дані, наведені в табл. 2.1–2.4, не мають літературних посилань.

8. В роботі наявні орфографічні та пунктуаційні помилки, невдалі вирази, помилки в нумерації формул (стор. 64, 65), окремі використані здобувачем скорочення не роз'яснені ні в переліку умовних скорочень (стор. 13), ні в тексті (ЕСО, стор. 62, СМ, стор. 84).

Загальний висновок

Дисертаційна робота Сафронова О. І. є завершеною науковою працею, в якій вирішене важливе науково-прикладне завдання одержання нових мастильних матеріалів різного призначення на основі біологічно-відновлюваної олійної сировини.

