

В диссертационный совет Д 003.044.01
на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химии твёрдого тела и
механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Подгорбунских Екатерины Михайловны

«Исследование механоферментативных превращений полимеров

трудноперерабатываемого растительного сырья»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.21 «Химия твердого тела»

1. Актуальность темы диссертации.

В последнее время при внедрении различных технологий по переработке растительного сырья большое внимание уделяется их экологической безопасности. Приоритетными являются технологии и способы переработки растительного сырья, в которых сокращается или полностью исключается использование токсичных и взрывоопасных реагентов. Наиболее перспективным из известных активно разрабатываемых подходов к предварительной обработке растительных материалов является механическая активация. Механическая активация, проводимая в твёрдой фазе, позволяет осуществлять процессы без применения растворителей, что снижает количество стадий и предотвращает загрязнение окружающей среды, тем самым отвечает принципам «зелёной» химии.

Применение механохимических методов для активации полимеров природного происхождения позволяет решить ряд фундаментальных задач, рассматриваемых в рамках химии твердого тела, и направленных на решение прикладных проблем химической промышленности. Эффективность механохимических способов, широко применяемых для предварительной подготовки и активации сырья, в случае сложноструктурированных растительных объектов проявляется не только в измельчении и увеличении количества дефектов кристаллической структуры, но и в более сложных, часто не исследованных процессах, связанных с пластической деформацией материала – массопереносом и перераспределением компонентов, протеканием химических реакций.

Диссертационная работа Подгорбунских Е.М. направлена на изучение закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных растительных материалов, превращений полимеров растительного сырья и изменения реакционной способности в последующих реакциях на границе раздела фаз с помощью механохимических методов активации. Изучение механохимических превращений, сопровождающих механическую обработку трудноперерабатываемого растительного сырья, является актуальной и востребованной задачей. Знания, получаемые в области изменения структуры природных полимеров, востребованы в химии твёрдого тела и необходимы для создания современных экологически безопасных технологий.

Актуальность темы подтверждается тем, что работа поддержана рядом грантов и договоров: договор по ФЦП № 0048/1; грант фонда «Глобальная энергия»; грант РНФ №16-13-10200, РНФ №17-73-10223; Стипендия Президента РФ № СП-2848.2018.1.

Целью диссертационной работы Подгорбунских Е.М. было изучение процессов, протекающих при механической активации твердофазного трудноперерабатываемого растительного сырья и приводящих к получению реакционноспособного продукта, пригодного для получения востребованных продуктов. Иными словами, работа была направлена на изучение закономерностей «состав – структура – свойство» природных полимеров и их сложноструктурированных комплексов, а также механохимических изменений реакционной способности в процессах, протекающих на границе раздела фаз.

2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных в диссертационной работе.

Впервые комплексом современных физико-химических методов были изучены процессы – аморфизация, увеличение удельной поверхности – протекающие при механической активации высоколигнифицированного растительного сырья – биомассы тростника. Полученные данные были систематизированы и сравнены с эффектами, наблюдаемыми на модельных и ранее изученных объектах.

Предложен механизм недиффузионного удаления лигнина из структуры материала в процессе механохимической обработки. Выдвинуто предположение о ключевой роли механического воздействия в наблюдаемых механохимических процессах.

Разработан способ предварительной механохимической подготовки высоколигнифицированного сырья для сорбции гуминовых кислот и создания частиц-сорбентов тяжёлых металлов.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных

взаимодополняющих физико-химических методов анализа, включая высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ), спектроскопические методы в ИК- и УФ-области, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопии, дифракционные методы (рентгенофазовый анализ в геометрии Брэгга-Брентано и Лауэ на станции «Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении»), гранулометрию, измерения площади поверхности по тепловой десорбции азота и аргона. Все приведённые результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований обсуждались на 34 всероссийских и международных конференциях различного уровня. Результаты были опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ.

3. Ценность диссертационной работы для науки и практики.

Результаты проведенных исследований вносят вклад в область механохимии, занимающейся переработкой природных полимеров сырья с целью получения компонентов биотоплива, добавок к кормам, компонентов функционального и специализированного питания.

Полученные данные применимы для разработки гибридных частиц-сорбентов тяжёлых металлов состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка».

Полученные для высоколигнифицированного сырья закономерности были перенесены на другой объект (рисовую лузгу) и использованы при масштабировании технологии механохимического получения водорастворимых форм кремния до полупромышленных масштабов. Данные по масштабированию востребованы при коммерциализации данной разработки.

4. Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), изложения и обсуждения результатов (глава 3), заключения, выводов и списка литературы, включающего 270 источников. Диссертация изложена на 159 страницах, содержит 68 рисунков и 33 таблицы.

Во введении соискателем обоснована актуальность выбранной темы диссертации и показана степень ее проработанности, сформулированы цель и задачи исследования, выделены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава (Обзор литературы) состоит из четырех разделов, в которых последовательно рассмотрены вопросы, касающиеся строения и свойств компонентов

растительных материалов в индивидуальном виде и в виде надмолекулярных комплексов – клеточных стенок. Особенности химического состава и строения рассмотрены с точки зрения физико-химических параметров (удельная и доступная площадь поверхности, кристаллическая структура целлюлозы), ответственных за реакционную способность природных полимеров и материалов на их основе. Автором приводится обзор современных методов предварительной обработки сырья, направленных на увеличение реакционной способности в последующих процессах. Особое внимание уделяется механической обработке.

Во второй главе (Экспериментальная часть) описаны реагенты и материалы, их характеристики и методы исследования, позволяющие на высоком экспериментальном уровне исследовать влияние условий механического воздействия на физико-химические, макроскопические свойства и реакционную способность твердофазных соединений и материалов растительного происхождения. В работе использовано лабораторное (планетарный активатор АГО-2, активатор типа «атритор»), полупромышленное (центробежной-роликовый активатор РМ-20) и полупромышленное (центробежно-роликовый активатор РМ-50) механохимическое оборудование, позволяющее решать как фундаментальные, так и прикладные механохимические задачи по переработке полимеров растительного сырья.

В третьей главе (Результаты и обсуждение) на основании предварительных экспериментов (изучение химического состава и термомеханических характеристик растительных материалов) производится выбор объектов исследования и условий механохимической обработки.

Автором приводятся результаты исследования по установлению влияния различных условий механической активации на физико-химические свойства и реакционную способность растительных материалов в последующих гетерогенных реакциях «твердое-жидкое», а также экспериментальные данные по возможности их практического применения. Представлены и обобщены результаты по влиянию механической активации на изменение свойств поверхности материалов, кристаллическую структуру (степень кристалличности, анизотропия кристаллитов целлюлозы) и супрамолекулярную организацию полимеров и их композитов. В модельных экспериментах по определению сорбционной емкости продемонстрировано изменение химических свойств поверхности лигноцеллюлозных материалов в процессе механической активации.

Интересным результатом работы является уточнение кристаллической структуры (параметры и углы элементарной ячейки) и размеров кристаллитов целлюлозы в индивидуальном виде и в составе природных материалов. Достаточно глубоко рассмотрен вопрос аморфизации кристаллической структуры целлюлозы. Показано, что аморфизация кристаллитов целлюлозы, происходит вдоль различных направлений по-разному, в зависимости от условий механической активации. Сравнением классических и современных методов определения степени кристалличности по порошковым рентгенограммам и данным ИК-спектроскопии (методы Сегала, Ритвельда, деконволюции и О'Коннора) продемонстрировано преимущество классического метода, предложенного Сегалом, отражающего качественные изменения лигноцеллюлозных материалов и характеризующегося высокой согласованностью с литературными данными.

Изучение влияния температуры механического воздействия на сырье с высоким содержанием полифенольных соединений позволило соискателю сформулировать феноменологическую модель удаления лигнина из супрамолекулярной структуры высоколигнифицированного материала, продемонстрирована ключевая роль механического воздействия в совокупном термомеханическом процессе. Полученные результаты и закономерности легли в основу способа подготовки высоколигнифицированного сырья к сорбции гуминовых кислот для создания частиц-сорбентов тяжелых металлов.

Определены оптимальные условия проведения активации ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$) высоколигнифицированного растительного сырья, обеспечивающие повышение выхода последующего гетерогенного гидролиза в 1,5 раза. Перенос полученных знаний на еще более сложное высокоминерализованном сырье позволил провести масштабирование механохимической технологии получения водорастворимых форм кремния. Установлены оптимальные технологические режимы обработки, приводящие к повышению выхода кремния в биодоступной форме в 4 раза

Главы «Заключение» и «Выводы» содержат обобщение основных результатов проделанной работы.

При знакомстве с текстом диссертации возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. Известно, что метод термомеханической спектроскопии (например, работы группы Базарновой Н.Г. из АлтГУ) позволяет определять температурные зависимости механических свойств полимеров. Почему соискатель не использовал данный информативный метод в своем исследовании?

2. Активатор «аттритор» (в некоторых местах «аттитор»), судя по описанию, является бисерной мельницей? Или существует принципиальная разница между данными типами оборудования?

3. Не приведены данные о том, как меняются параметры элементарной ячейки целлюлозы при механической обработке?

4. Большинство лабораторных экспериментов проведено на АГО-2 и аттриторе с ударно-сдвиговым типом воздействия, а для практических задач была выбрана центробежная мельница со сдвиговыми (истирающими) нагрузками. Почему поменяли тип оборудования?

5. Ссылки на Таблицу 2 (стр. 38) нет в тексте диссертации.

6. В списке сокращений не приведено сокращение «БЭТ».

Высказанные замечания не снижают высокого качества исследования, они не ставят под сомнение научную и практическую значимость, достоверность полученных результатов и корректность выводов диссертации.

Следует отметить, что диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются полностью научно обоснованными**, которые основываются на большом массиве корректно обобщенных экспериментальных данных, полученных с привлечением современных физико-химических методов исследования. **Достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается воспроизводимостью и согласованностью. Опубликованные статьи, материалы в сборниках конференций и автореферат полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Актуальность темы подтверждается тем, что работа соискателя поддержана рядом грантов и договоров: договор по ФЦП; грант фонда «Глобальная энергия»; два гранта РФФИ; Стипендия Президента РФ.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» в пунктах: 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов»; 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов»; 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро-и

