

## 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

Диссертационная работа Подгорбунских Е.М. посвящена попытке разработать научные основы механоферментативных способов переработки российского высоколигнифицированного (стебли тростника) и минерализованного (рисовая лузга) растительного сырья, в совокупности с исследованиями модельного ( $\alpha$ -целлюлоза), сравнительного (солома пшеницы) и вспомогательного (зеленый чай) объектов.

Проведение исследований возобновляемого растительного сырья является актуальной задачей, поскольку позволяет в перспективе решить ряд востребованных обществом биомедицинских, экологических и энергетических потребностей. Основной целью работы было применить методы химии твердого тела, а именно: различные способы механической активации, к увеличению реакционной способности растительного сырья к последующим гетерогенным реакциям их переработки в целевые продукты.

Диссертантом проведено систематическое исследование химического состава, морфологии, удельной площади поверхности, степени кристалличности и размеров кристаллитов полимеров исходного и механически активированного лигноцеллюлозного сырья в различных условиях и измельчительных устройствах, что вместе с установлением недиффузионного механизма удаления лигнина и возможностью его использования для сорбции гуминовых кислот составляют элементы новизны работы.

Разработка Подгорбунских Е.М. термомеханического синтеза гибридных частиц состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка» и технологии получения биогенных форм кремнезема предопределяют их практическую значимость в качестве возможных сорбентов тяжёлых металлов и компонентов специализированного питания.

Результаты исследований диссертанта вносят вклад в область механохимии и химии твердого тела в аспекте переработки возобновляемого природного полимерного сырья с целью производства биотоплива и других функциональных материалов.

Диссертационная работа Подгорбунских Е.М. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, выводов, перечня используемых сокращений и списка цитируемой литературы (270 наименований на 22 страницах). Материал занимает 159 страниц, содержит 33 таблицы и 68 рисунков.

Во **введении** (7 стр., 42 цитирования) автор на высоком уровне обосновывает актуальность выбранной темы и изучаемых объектов и процессов. Далее сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** (43 стр., 176 цитированных публикаций) представлен анализ литературных данных, посвященный особенностям строения и основным свойствам полимеров растительного происхождения, как углеводных полисахаридов (целлюлоза и гемицеллюлозы, а также их минорных не целлюлозных компонентов – камеди, пектины и крахмал), так и неуглеводных органических (лигнин) и неорганических (кремнеземная мембрана) частей. Детально рассмотрено кристаллическое строение целлюлозы. Обзор дает удовлетворительное представление о физико-химических факторах, определяющих реакционную способность полимеров и композитных материалов в последующих гетерогенных процессах их переработки. Ключевая роль отводится механическим воздействиям на растительное сырье (любой процесс переработки начинается с его измельчения), а также необходимости проведения механической активации полимеров и условиям её осуществления, как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения.

**Во второй главе** диссертации (7 стр., 7 цитирований) описаны характеристики использованных реагентов и материалов, приведены методы физико-химического анализа, в том числе свойственные для химии твердого тела методы рентгенографии спектроскопии, микроскопии и сорбции газов на поверхности материала. Представленный материал дает необходимый экспериментальный уровень проведения исследований влияния различных видов механического воздействия на твердофазные материалы.

**В ключевой третьей главе** (71 стр., 45 новых цитирований) представлены экспериментальные данные по влиянию различных условий механического воздействия (времени, интенсивности и температуры) на характеристики и реакционную способность компонентов растительного сырья к различным видам гетерогенного гидролиза.

В *разделе 3.1* на основе химического и фазового состава растительного сырья соискателем производится выбор объектов и методического обеспечения проведения

комплексных исследований изменения структурно-химических свойств и фазовых состояний при механической активации полимерных компонентов растительного сырья. В качестве механохимических реакторов (*подраздел 3.2.1*) были выбраны планетарная мельница АГО-2, атритор и проточные центробежные роликовые мельницы (РМ-20 и РМ-50), конструкция которых позволяет проводить процессы измельчения и активации в достаточно широком интервале температур (от жидкого азота до вязко-текучего состояния полимеров при  $\sim 180^{\circ}\text{C}$ ) и видов механического воздействия: ударный, сдвиговый и их комбинации.

*Раздел 3.2 (подразделы 3.2.2-3.2.5)*, посвященный механохимической модификации выбранных объектов исследования, является наиболее содержательным и методически насыщенным. Заслуживают внимания измерения размеров частиц и удельной поверхности активированных образцов. На основе полученных различными рутинными методами (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия) морфологических изменений делаются далеко идущие выводы по модификации наиболее важных для гетерогенных процессов поверхностных свойств лигноцеллюлозного сырья. Например, это позволило обосновать феноменологическую модель, описывающую процесс недиффузионного удаления лигнина из структуры высоколигнифицированного материала с установлением ведущей роли механического воздействия в процессе термомеханической делигнификации. Проведением гидролиза исходных и механически активированных целлюлозосодержащих материалов показано, что оптимальными условиями переработки высоколигнифицированного растительного сырья является активация при  $10^{\circ}\text{C}$ , приводящая к повышению выхода продуктов гидролиза в 1,5 раза.

В *разделе 3.3* содержатся экспериментальные данные, относящиеся к практическому применению изученных в диссертации закономерностей. Интерес представляет разработка сорбентов тяжелых металлов на основе гуминовых кислот, нанесенных на лигноцеллюлозную матрицу, подбором условий механической активации высоколигнифицированного материала, позволяющих повысить относительную сорбционную ёмкость в 8 раз в сравнении с выделенным в чистом виде лигнином. К тому же, масштабированием механической активации высокоминерализованного растительного сырья были определены оптимальные режимы обработки рисовой лузги в проточной полупромышленной центробежной роликовой мельнице РМ-50, обеспечивающие рост выхода продуктов гидролиза в 7 раз и водорастворимых форм кремния с 6 до 24 мг/л.

В «**Заключениях**» и «**Выводах**» суммированы основные результаты работы.

В процессе работы был выполнен большой объем фундаментальных и прикладных исследований, представляющих интерес для химии твердого тела. Полученные результаты являются актуальными и достоверными, выводы – обоснованными.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне с привлечением современных методов физико-химического эксперимента. Объем проведенных исследований вполне достаточен для получения корректных результатов, как для модельных, так и практически значимых систем. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью и согласованностью проведенных экспериментов.

Основные аспекты диссертационной работы Подгорбунских Е.М. широко обсуждались на международных и всероссийских научных семинарах и конференциях. Содержание работы достаточно полно изложено в 7 статьях и 34 публикациях в сборниках, трудах и тезисах конференций.

#### **Вопросы и замечания по работе**

По содержанию и форме диссертации можно сделать следующие замечания:

1. При механической активации в аттриторе и АГО-2 нет доступа воздуха, как в проточных мельницах, включая и дезинтегратор. Однако влияние этого обстоятельства на механическую активацию в работе опущено.
2. При работе с проточными мельницами (а в дезинтеграторе почти всегда, до семи и более раз) есть легкая возможность активированный продукт еще раз пропустить через активатор. В работе это также опущено (не сделано).
3. На рисунке 11 (стр. 34) при данных углах  $2\theta = 18-19^\circ$  нет «пика аморфной фазы».
4. Рисунок 12 и таблица 2 есть, но на них нет ссылок в тексте.
5. Высокие водозатраты (стр. 45) трудно отнести к недостаткам.
6. Количество запасенной энергии 25-30% [197] нуждается в обосновании.
7. На рисунке 30 не указано, к чему относятся «черные кружки».
8. В тексте есть «табл. 4 и 11», хотя до таблицы 11 не упомянуто несколько таблиц.
9. «Гало» есть везде, можно ли его приписать к какой-то одной рентгенограмме.
10. В тесте не объясняется слишком, на мой взгляд, малый размер ОКР, так же, как и преимущества обработки данных РФА методом Сегала - не из-за трудозатрат же?!
11. Мельница РМ-20: где-то она ударно-сдвиговая, а где-то становится просто сдвиговой, более того не понятен термин «истирающе-сдвиговый».

12. ИК-спектроскопия: изменений при механической активации практически нет, а если есть, то надо объяснить как-то доступно - Где? Как? Почему?
13. ПЭМ приведены с разрешением  $\sim 1$  мкм, почему и что будет, если его увеличить до рабочей области ПЭМ  $\sim 10$  нм?
14. Ошибки и опечатки:

*Глава 3, с. 128:* вместо рис. 67, должен быть другой, скорее всего 65.

*Глава «Заключение»: с. 132:* «электронноплотный».

*В списке сокращений:* указано ЭПР вместо ЯМР.

*В списке цитируемой литературы:* в ссылке [28] нет года издания.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы. Несмотря на отмеченные недостатки, диссертационная работа оставляет хорошее впечатление, а сделанные выводы не вызывают сомнений.

### **Заключение**

Диссертационную работу Подгорбунских Е.М. можно считать законченной научно-исследовательской работой в одной из актуальных тем химии твердого тела. Материал исследования изложен автором доступно, последовательно и содержательно. Подгорбунских Е.М. продемонстрировала хорошее знание состояния рассматриваемой проблемы, что позволило ей обоснованно сформулировать цель и задачи исследования.

Диссертация соответствует п. 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», п. 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов», п. 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 макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» и п. 10 «Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз» паспорта специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

