



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Алтайский государственный университет»
пр-т Ленина, 61, г. Барнаул, 656049
Тел. (385-2) 291-291. Факс (385-2) 66-76-26
E-mail: rector@asu.ru

ОГРН 1022201770106 ИНН 2225004738/КПП 222501001
л/с 20176U88990 ОКПО 02067818
р/с 40501810401732000002 в ОТДЕЛЕНИЕ БАРНАУЛ г. Барнаул
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»
БИК 04 0173001

04.12.2018 № 10-2-21/05/6442
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по научному
и инновационному развитию
ФГБОУ ВО «Алтайский
государственный университет»



Е.С. Попов

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Алтайский государственный университет» (АлтГУ) на диссертационную работу **Подгорбунских Екатерины Михайловны** «Исследование механоферментативных превращений полимеров трудноперерабатываемого растительного сырья» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертационная работа Подгорбунских Е.М. посвящена твердофазной механохимической переработке полимеров растительных материалов, относящейся к интенсивно развивающемуся направлению химии твердого тела, связанному с получением химических продуктов из возобновляемых источников. Одним из перспективных способов применения полимеров растительного происхождения является механическая активация, которая дает возможность изменять физико-химические свойства и проводить превращения полимеров, как в индивидуальном (выделенном) состоянии, так и во всем материале в целом, что позволяет контролировать свойства продуктов и управлять реакционной способностью в последующих гетерогенных химических реакциях. Однако знания в области

механохимической переработки полимеров трудноперерабатываемого, а именно высоколигнифицированного и высокоминерализованного растительного сырья, недостаточно изучены и носят несистематизированный характер, что подтверждает **актуальность темы исследований**, выбранной автором. Повышение реакционной способности растительных полимеров обусловлено образованием удельной и доступной поверхности, протеканием деформации (упругой и пластической), дефектообразованием кристаллической структуры целлюлозы (аморфизацией), а также протеканием (динамических) фазовых переходов. Механохимический подход к переработке растительного сырья открывает перед исследователями новые пути применения возобновляемых природных ресурсов.

Цель диссертационной работы Подгорбунских Е.М. – изучение процессов, протекающих при механической активации твердофазного трудноперерабатываемого растительного сырья и приводящих к получению реакционноспособного продукта, пригодного для получения востребованных продуктов.

Научная новизна диссертационной работы Подгорбунских Е.М. заключается в том, что соискателем впервые с помощью комплекса современных физико-химических методов были рассмотрены физико-химические характеристики (химический состав, морфология, удельная площадь поверхности, степень кристалличности и размер кристаллитов целлюлозы) исходного и механически активированного высоколигнифицированного и высокоминерализованного растительного сырья. Показано, что для модельного объекта (α -целлюлозы) и целлюлозы, содержащейся в соломе пшеницы, механическая активация в планетарном активаторе АГО-2 приводит к уменьшению степени кристалличности и размера кристаллитов, а также наблюдается анизотропия разрушения кристаллитов целлюлозы вдоль некоторых кристаллографических осей. Рассмотрение гетерогенного гидролиза индивидуальной α -целлюлозы и целлюлозы, содержащейся в соломе пшеницы, позволили изучить изменения

химического состава и реакционной способности поверхности механически активированных образцов. Исследование влияния температуры механического воздействия на полифенолы высоколигнифицированного растительного сырья позволили сделать предположение о ключевой роли механического воздействия в механизм недиффузионного удаления лигнина из структуры материала в процессе механохимической обработки. Высокотемпературная обработка полимеров растительного сырья позволила разработать механохимический способ предварительной подготовки высоколигнифицированного сырья для сорбции гуминовых кислот и создания частиц-сорбентов тяжёлых металлов.

В процессе работы был выполнен большой объем исследований, носящий фундаментальный и прикладной характер, и представляющих интерес для химии твердого тела. В диссертационной работе большое внимание уделяется изучению влияния химического и фазового состава, температуры и различных типов механического воздействия на химические и химико-физические микро-и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов, что позволило установить закономерности «состав – структура – свойство» для твердофазных полимеров высоколигнифицированного и высокоминерализованного растительного сырья и исследовать изменение реакционной способности растительных материалов в последующих гетерогенных реакциях «твердое – жидкое». Таким образом, полученные автором диссертации результаты содержат новую научную информацию, относящуюся к области химии твердого тела и соответствующую п. 3, 7, 8 и 10 паспорта специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Практическая значимость работы состоит в проведении исследований по переработке полимеров растительных материалов, позволяющих с позиции химии твердого тела, производить комплекс востребованных химических продуктов, направленных на получение гибридных сорбентов, компонентов биотоплива, функционального и

специализированного питания. Данные по масштабированию востребованы при коммерциализации технологии механохимического получения водорастворимых форм кремния.

В результате проведенного исследования автором был получен большой массив экспериментальных данных, обобщение и систематизация которых позволили установить закономерности изменения физико-химических свойств полимеров в индивидуальном виде и в составе растительного сырья. **Достоверность результатов исследований** не вызывает сомнения и подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, общим высоким уровнем проведения исследования, воспроизводимостью и внутренней согласованностью экспериментальных данных, полученных в ходе работы. Основные результаты и выводы прошли апробацию на всероссийских и международных семинарах и конференциях.

Оценка содержания работы.

Диссертационная работа Е.М. Подгорбунских представлена на 159 страницах, содержит 33 таблицы и 68 рисунков, включает введение, обзор литературных данных, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, выводы, список сокращений и цитируемой литературы из 270 наименований.

Во введении достаточно убедительно обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, поставлены основные задачи, обоснована практическая значимость работы. Описаны основные экспериментальные методы, использованные в работе и перечислены публикации, в которых отражены основные результаты, представленные в диссертации.

Первая глава (Обзор литературы) имеет традиционную структуру и является аналитическим литературным обзором, посвященным строению и химическому составу растительного сырья, а также физико-химическим

методам увеличения реакционной способности для дальнейшей переработки. Отдельно диссертант, довольно убедительно, обосновывает именно применение механохимической обработки растительного сырья, как наиболее перспективного метода для увеличения реакционной способности лигноцеллюлозных материалов для действия ферментов.

Литературный обзор, который можно охарактеризовать как исчерпывающий, изложен хорошим языком, с использованием разнообразных современных зарубежных и отечественных литературных источников.

Во второй главе (Экспериментальная часть) автор приводит описание подходов и методов, использованных при выполнении исследования. Набор средств, наряду с традиционной лабораторной техникой, включает также современные инструментальные методы: механохимическая активация на различных типах мельниц (планетарный активатор АГО-2, центробежная мельница РМ-50), рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая и просвечивающая спектроскопия, спектрофотометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография и др. Использование общепринятых в химии растительного сырья химических методик исследования, инструментальных методов анализа, а также статистически значимое обеспечение повторностей экспериментов – все это обеспечивают достоверность и надежность полученных результатов.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Автором проведены многочисленные и многообразные исследования по изучению влияния механохимической активации на различные виды растительного сырья с целью повышения его реакционной способности, в том числе, к ферментативному гидролизу. Установлены основные показатели, характеризующие поведение структурных компонентов при механохимической переработке растительного сырья. Найдены оптимальные условия предварительной активации для повышения выхода при ферментативном гидролизе. Предложен метод механохимической активации

растительного сырья, приводящий к получению фактически супрамолекулярного комплекса с гуминовыми кислотами, который обладает высокой сорбционной емкостью. Автором предложены практические рекомендации для использования полученных результатов при получении биотоплива, добавок к кормам, компонентов функционального и специализированного питания, а также получения водорастворимых форм кремния, для чего были проведены работы по масштабированию процесса получения.

Рекомендации об использовании результатов диссертационной работы. Полученные диссертантом результаты могут быть использованы для развития твердофазных механохимических технологий переработки растительного сырья. Представленные результаты работы рекомендуются к использованию в отраслях, высших учебных учреждениях, научно-исследовательских центрах и на предприятиях, деятельность которых связана с вопросами твердофазной переработкой полимеров растительного сырья, среди которых: Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, Алтайский государственный университет, Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Ивановский государственный химико-технологический университет, Тверской государственный технический университет, Иркутский институт химии СО РАН, Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КНЦ РАН и др. Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к реализации на российских предприятиях, например: ООО «МЕХЦЕНТР» г. Новосибирск, ООО «Основы Роста» г. Москва, ЗАО «БиоПро» г. Новосибирск.

По тексту диссертационной работы можно сделать следующие **замечания:**

1. Приведенные данные по содержанию основных структурных компонентов растительного сырья, очевидно, рассчитаны на абсолютно сухое сырье, что необходимо было бы уточнить в

таблице 3. Суммирование данных по содержанию компонентов, для некоторых видов растительного сырья, значительно превышает 100% (даже с учетом поправки на доверительный интервал).

2. Форма представления ИК-спектров (рис. 39, 40, 43) не позволяет качественно провести сравнительный анализ исследованных образцов.
3. При рассмотрении влияния механохимической активации на супрамолекулярную организацию полимеров автор приводит довольно убедительные аргументы в пользу приведенной модели термомеханической делигнификации, однако, на наш взгляд, в представленной модели делигнификации, как процесса высвобождения расплавленного лигнина, не достаточно объяснена роль гемицеллюлоз в этом процессе. Какова роль лигноуглеводных связей? В каких процессах они принимают участие?
4. При изучении процесса получения водорастворимых форм кремния, автор ограничилась только общими словами о возможных формах кремния, в которых он переходит в растворимое состояние. Все-таки было бы полезным привести возможные структуры, в которые кремний может переходить при такой обработке.
5. Встречаются незначительные орфографические опечатки и неточности в схемах реакций.

Отмеченные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы Е.М. Подгорбунских и не влияют на общую высокую оценку и значимости исследований.

Заключение

Диссертационная работа Подгорбунских Е.М. является законченным научным исследованием и имеет важное научное и практическое значение. Автором опубликовано 7 статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК и международные системы научного

цитирования Web of Science и SCOPUS, результаты исследований апробированы на российских и международных научных конференциях и представлены в 34 тезисах докладов. Содержание автореферата полностью отражает основные результаты диссертации.

Диссертационная работа полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 01.10.2018), а ее автор, Подгорбунских Екатерина Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Диссертация, автореферат и отзыв на диссертацию обсуждены на заседании кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет» 21 ноября 2018 г., протокол №4.

Заведующий кафедрой
органической химии Алтайского
государственного университета,
профессор, доктор хим. наук
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
АлтГУ, ХФ, тел./факс: (3852) 36-95-37
e-mail: bazarnova@chem.asu.ru

Наталья Григорьевна Базарнова



Доцент кафедры органической химии
Алтайского государственного
университета, доцент, канд. хим. наук
656049, Барнаул, пр. Ленина, 61,
АлтГУ, ХФ, тел./факс: (3852) 36-95-37
e-mail: markin@chemwood.asu.ru

Вадим Иванович Маркин



ПОДПИСЬ ЗАБЕРЯЮ
НАЧ ОТДЕЛА ПО РСОР
УК МОКЕРОВА ЕВ