

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Бычкова Алексея Леонидовича
«Механохимическая обработка природных полимеров и её технологическое
применение», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Диссертационная работа Бычкова Алексея Леонидовича посвящена изучению физико-химических процессов, протекающих при механохимическом воздействии на природные полимеры и их композиты, в том числе в составе возобновляемого природного сырья, такого как растительная и дрожжевая биомасса, гумус, бурый уголь.

Современные тенденции развития науки и технологий связаны с необходимостью разработки новых экологически безопасных и энергетически эффективных процессов. Механохимические технологии, в том числе направленные на модифицирование полимеров, были названы в десятке передовых технологий в химии на Всемирном химическом конгрессе IUPAC 2019 г. (Gomollon-Bel, F., Ten Chemical Innovations That Will Change Our World, Chem Int, 41(2), pp. 12-17, 2019; <https://doi.org/10.1515/ci-2019-0203>). Это, а также важность и целесообразность переработки возобновляемых источников природного сырья в широко востребованные в различных отраслях промышленности продукты, тенденция к чему наблюдается в настоящее время как в России, так и в мире в целом, определяют актуальность проведенных автором исследований.

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

Структура диссертационной работы Бычкова А.Л. состоит из следующих частей: введение, четыре главы, заключение, список литературы (448 наименований), два приложения. Объем диссертации составляет 301 страницу, включая 150 рисунков и 58 таблиц. Автореферат диссертации отражает содержание диссертационной работы.

Соискателем был выполнен большой объем исследований, представляющих фундаментальный и прикладной интерес для химии твердого тела. Полученные результаты являются достоверными, а выводы – обоснованными. В 1-ой главе дан

литературный анализ объектов диссертационной работы, существующих методов переработки и активации природного сырья и его компонентов, их преимуществ и недостатков. В заключении этой главы автором убедительно обоснован выбор механохимического подхода для целенаправленной переработки растительного сырья и модифицирования структуры свойств входящих в его состав компонентов. 2-я глава достаточно полно описывает используемые в работе материалы и методы исследования. В 3-ей главе приведены результаты, определяющие научную новизну проведенных исследований. В результате комплексного подхода к изучению физико-химических процессов при механохимической обработке природных материалов автором впервые предложен ряд механизмов протекающих твердофазных реакций и определены условия их реализации для достижения оптимальных характеристик получаемых продуктов. Практическая ценность полученных автором результатов, сформулированная в главе 4, весьма впечатляет. Автором впервые предложены и реализованы на опытно-промышленном и промышленном оборудовании процессы переработки природного полимерного сырья в востребованные продукты: маннанолигосахаридные заменители антибиотиков из дрожжевой биомассы, компоненты высоколигнифицированного порошкового биотоплива, модифицированные гуминовые кислоты из бурого угля и комплексные сорбенты на их основе.

Результаты диссертационной работы Бычкова А.Л. широко обсуждались на международных и всероссийских научных мероприятиях: конференциях, семинарах, симпозиумах. Содержание работы достаточно полно изложено в 73 работах, из которых 40 статей опубликованы в рецензируемых научных изданиях (по базам данных Web of Science/Scopus/BAK), 1 монография и 2 главы в монографиях, 30 статей в прочих изданиях. Практически-значимые результаты защищены в девяти патентах РФ на изобретения.

По содержанию и оформлению диссертации можно сделать следующие замечания и рекомендации

1. Небрежное оформление иллюстративного материала. Для всех кривых на рисунках следовало указать интервал погрешности. На рис. 3.6 диссертации приведена разная по масштабу шкала абсцисс для двух сравниваемых рисунков, что затрудняет не только сравнение, но и оценку обсуждаемого периода индукции на начальном отрезке кривых. Таблица 7 автореферата недостаточно информативна, так как из неё неясно, чем различаются исследуемые образцы биотоплива в плане их эксплуатационных свойств

(теплота сгорания и проч.) в зависимости от приведенных физико-химических характеристик. На стр. 36 диссертации приведена структура пиррола вместо заявленной имида-группы. И другое.

2. Следует также отметить некорректное, местами, использование научной терминологии и понятий. Например, применяемый автором термин «твердофазные полимеры» неясен. Твердой фазой в полимерах называют кристаллические области, а, как справедливо отмечает сам автор, практически все способные к кристаллизации полимеры обладают аморфно-кристаллической структурой. На стр. 32 диссертации автор утверждает, что значения температуры стеклования и температуры плавления полимеров зависят от предыстории получения образцов и условий проведения эксперимента. Вряд ли это относится к температуре плавления полимеров. В Заключение диссертации указано, что «изменение температуры обработки обеспечивает переход полимеров через все фазовые состояния», тогда как речь идёт лишь об обработке выше или ниже области стеклования. Мало того, что фазовые состояния регламентированное понятие, включающее твердое тело, жидкость и газ, но и вообще трудно представить какие-либо фазовые переходы для полимеров растительного сырья, во всяком случае для полисахаридов, которые не плавятся без разложения.

3. На стр. 90 диссертации автор отмечает, что обработка природных материалов в экструдере зачастую приводит к нагреву до нескольких сотен градусов. Это явное преувеличение. По моему опыту, саморазогрев полимерных систем вследствие трения при правильно подобранных условиях обработки не превышает 5-10°C, иначе большинство полимеров, особенно полисахаридов, просто невозможно было бы перерабатывать в экструдерах. Жаль, что автор не уделил должного внимания сравнению рассматриваемых им механохимических процессов при обработке природных полимеров в аппаратах импульсного и непрерывного воздействия. Например, даже в литературном обзоре не отражены работы по делигнификации древесины в экструдере (Балашова Е.А., дисс. к.х.н., Москва, 1988 г.; Роговина С.З., Балашова Е.А., Прут Э.В. Химия растительного сырья, 2007, 2009); по изучению кристаллической структуры хитина и хитозана после обработки в различных условиях в экструдере и на наковальнях Бриджмена (Могилевская Е.Л., Аكوпова Т.А., Зеленецкий А.Н., Озерин А.Н., ВМС, 2006); по изучению каталитической активности трипсина после обработки на наковальнях Бриджмена совместно с хитозаном или целлюлозой и в отсутствие полимерной матрицы (Зеленецкий А.Н. и др., Известия АН

Сер. химическая, 2003). Это, конечно, в большей степени пожелание и приглашение к проведению совместных исследований, чем замечание.

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

Заключение

Диссертационную работу Бычкова А.Л. можно считать законченной научно-исследовательской работой, в которой решается задача, имеющая существенное значение в одной из самых динамично развивающихся областей химии твердого тела – механохимии синтетических и природных полимеров, а именно: изучение взаимосвязи между физико-химическими процессами, происходящими в природных полимерах и композитах на их основе при механохимической обработке, и структурой и свойствами получаемых новых продуктов, востребованных в качестве сорбентов техногенных загрязнений, компонентов биотоплива, биологически активных добавок к кормам животных и продуктов питания человека. Результаты исследования представлены доступно, последовательно и содержательно. Соискатель продемонстрировал хорошее знание состояния рассматриваемой проблемы, что позволило ему обоснованно сформулировать цель и задачи исследования.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела»: 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. 5 «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов», п. 6 «Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах», 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».

Можно заключить, что работа «Механохимическая обработка природных полимеров и её технологическое применение» по актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, «Положению о присуждении ученых степеней» утвержденному постановлением № 842 Правительства РФ от 24.09.2013 г., а ее автор – Бычков Алексей Леонидович – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Акопова Татьяна Анатольевна

доктор химических наук

ведущий научный сотрудник

Лаборатории твердофазных химических реакций

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук (ИСПМ РАН)

 (Т.А. Акопова)

«02» сентября 2020 г.

117393, Москва, Профсоюзная улица, 70

Тел.: +7 (495) 332-58-73; +7 (903) 223-76-12

E-mail: akopova@ispm.ru

Подпись Акоповой Т.А. заверяю:

ученый секретарь ИСПМ РАН

кандидат химических наук

Тарасенко Светлана Александровна

 (С.А. Тарасенко)

«2» сентября 2020 г.

