

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 А.Л. посвящена комплексному изучению физико-химических процессов, протекающих при механохимической обработке природных полимеров, а также их супрамолекулярных комплексов и состоящих из них материалов. Кроме того, важную часть диссертации занимают работы по применению фундаментальных результатов лабораторных исследований при разработке технологических процессов переработки природного полимерного сырья в такие продукты, как твердое порошковое биотопливо или сорбенты тяжёлых металлов.

Проведение исследований полимерного возобновляемого сырья является *актуальной задачей*, поскольку позволяет в перспективе решить ряд востребованных обществом экологических и энергетических потребностей. Наблюдающийся в настоящее время в промышленности переход от не возобновляемого нефтегазового сырья к органическим молекулам-платформам, получаемым из природных источников, нуждается в экономически эффективных подходах управления реакционной способностью твёрдых тел. Применение к полимерным природным объектам различных способов механической активации, хорошо себя зарекомендовавших для неорганических/минеральных систем, позволяет увеличивать реакционную способность полимеров в гетерогенных реакциях, на которых базируются такие важные технологические цепочки, как получение низкомолекулярных углеводов, аминокислот, коротких пептидов и модифицированных гуминовых веществ. Однако крупных систематических исследований в данной области до настоящего времени не проводилось. В многочисленных опубликованных работах либо описывается решение частных вопросов (например, как влияет степень кристалличности целлюлозы на выход глюкозы при кислотном гидролизе), либо задача управления реакционной способностью природных полимеров сводится к растворению сырья и последующей работе в жидкой фазе.

Соискателем впервые проведено систематическое исследование состава, многоуровневой структуры и физико-химических свойств многочисленных объектов природного, преимущественно растительного, происхождения. Для широкого спектра сырья, относящегося к отходам сельского и лесного хозяйства, определено содержание основных структурообразующих полимеров (целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, экстрактивных

веществ), описана морфология частиц и ультраструктура клеточных стенок, проведены работы по изучению свойств поверхности, степени кристалличности и размеров кристаллитов в исходном и механически активированном состоянии. Разнообразие условий и механохимических устройств, используемых соискателем при проведении экспериментов, установление механизмов окисления гуминовых веществ бурого угля, не диффузионного удаления лигнина, гидролиза дрожжевого бета-глюкана, а также определение прикладного потенциала изученных механохимических процессов составляют элементы *научной новизны работы* и вносят значительный *вклад в область химии твёрдого тела*, изучающую влияние внешних воздействий на химические, химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. Особую ценность диссертации для современной химии твёрдого тела представляет то, что объектами исследования являются вещества и материалы органической (полимерной) природы, растущий интерес к механохимическим превращениям которых подтверждается публикациями в таких ведущих журналах, как Chemical Society Reviews, Molecules, Beilstein Journal of Organic Chemistry.

Практическую значимость материала диссертации определяется тем, что разработанная Бычковым А.Л. технология механически активированного ферментативного гидролиза полимеров биомассы дрожжей внедрена на ООО ПО «Сиббиофарм», термомеханически синтезированные гибридные частицы состава «лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка» испытаны в реальных условиях в акватории Новосибирского водохранилища и на загрязненных пластовых водах ООО «Газпром добыча». Научные основы ферментативного гидролиза белкового сырья послужили основой для создания линейки специализированных продуктов питания на кафедре ТОПП НГТУ. Уместно также отметить, что работа Бычкова А.Л. на разных этапах выполнения финансировалась 15 фондами регионального и федерального уровня.

Диссертационная работа Бычкова А.Л. состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 448 наименований (из них 105 публикаций на русском языке; с учетом 58 публикаций с участием диссертанта, помещённых в сносках и очень полезных при рецензии работы, общее количество ссылок составляет 506) и двух приложений. Общий объем диссертации составляет 301 страницу, включая 150 рисунков и 58 таблиц.

Во *Введении* соискатель на высоком уровне обосновывает актуальность выбранной темы, изучаемых объектов и процессов. Сформулированы цель и задачи исследования, продемонстрирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов, указана текущая степень разработанности темы, приведены положения, выносимые на

защиту. Уже во введении соискатель ссылается на 82 источника (разбиты на 20 групп: $n/g = 82/20 = 4.1$), которые подкрепляют результаты диссертационной работы.

В *Обзоре литературы* (глава 1) соискатель исчерпывающе характеризует состав, структуру и свойства полимерных природных материалов, которые с химической точки зрения можно разделить на объекты углеводной, белковой, полифенольной природы. Особенный интерес оппонента вызвало сравнение существующих на данный момент методов обработки, позволяющих управлять реакционной способностью компонентов растительного сырья. Анализ методов активации логично переходит в сравнение механохимических аппаратов – ключевых инструментов химии твёрдого тела, задействованных в данной работе.

Глубокий анализ классических и современных работ позволил автору сделать вывод о перспективности применения механохимических методов, широко используемых при работе с минеральными объектами, для увеличения реакционной способности новых для химии твёрдого тела объектов – полимеров природного сырья. В ходе обзора литературы соискатель постепенно подводит читателя диссертации к логичной с точки зрения кинетики гетерогенных реакций мысли, что верно подобранный тип механического воздействия позволяет увеличивать реакционную способность твердофазных полимеров путём роста количества доступной для реагентов поверхности, снижения доли кристаллических участков и разупорядочения супрамолекулярной структуры материала. Данный тезис служит основным мотивом при дальнейшем описании результатов исследования (главы 3 и 4).

Здесь уместно представить статистические данные по цитированию литературных источников диссертантом как по разделам (X.V), так и в целом, по отношению n/g :

1.1. $n/g = 75/60 = 1.25$, **1.2.** $32/21 = 1.52$, **1.3.** $78/48 = 1.625$, **1.4.** $165/91 = 1.81$, **1.5.** $23/21 = 1.095$, в целом же по **Главе 1** с учетом **Введения** $n/g = 455/261 = 1.74$; **Гл. 2.** $11/4 = 2.75$; **3.1.** $6/2 = 2$, **3.2.** $25/12 = 2.08$, **3.3.** $1/1 = 1$, **3.4.** $12/10 = 1.2$, **3.5.** $14/7 = 2$, **3.6.** $11/7 = 1.57$, в целом по **Главе 3** $n/g = 69/39 = 1.77$; **4.1.** $3/3 = 1$, **4.2.** $1/1 = 1$, **4.3.** $8/4 = 2$, **4.4.** $1/1 = 1$, **4.5.** нет, **4.6.** нет, в целом по **Гл. 4.** $n/g = 13/9 = 1.44$; по **Заключению.** $n/g = 15/4 = 3.75$.

В целом по диссертации получается: $n/g = 553/317 = 1.74$. Общее отношение числа цитирований к числу списка литературных источников в диссертации равно $553/448 = 1.23$. Столь низкие значения (1.74 и 1.23) указывают на очень тщательное отношение диссертанта к работе с литературой: каждая работа цитируется почти единично ($553/1.74 = 318$, что сопоставимо с 448), а некоторые из них с разных сторон (1.23 больше 1). Незначительное количество цитирований в Главах 3 и 4 восполняется превалирующим количеством сносок в них (48 из 58), что облегчает понимание полученных Бычковым А.Л. результатов и контроль достоверности приведенных им экспериментальных данных. Подавляющее количество ссылок, как и предписывает название диссертации, посвящено механической обработке

растительного сырья, полимеров и продуктов их метаморфизма (бурого угля), влиянию механической активации на изменение их морфологии, структуры и свойств, а также изучению практического применения полученных результатов. Материал диссертации почти равномерно распределен по ее Разделам, как по объему текста, так и по количеству иллюстративного материала и таблиц. Это свидетельствует о достаточно глубокой, как качественной, так и количественной, проработке соискателем каждой из выбранных тем диссертационной работы, а умелое использование имеющихся теоретических концепции в интерпретации и обработке полученных аналитических и экспериментальных результатов сводит на нет исходный предвзятый скепсис читателя о возможности создания научного фундамента для столь сложно-структурированных выбранных объектов исследования и, тем более, его успешного применения для решения ряда актуальных прикладных задач.

В *главе 2* автор описывает используемые в работе материалы и методы исследования. Объектами диссертационного исследования являлись как индивидуальные полимеры (углеводы: целлюлоза, бета-глюкан, крахмал; белки: сывороточный альбумин, очищенные белковые фракции биомассы семян гороха; полифенолы: очищенные фракции гуминовых кислот и лигнин), так и широкий спектр комплексов полимеров (например, комплекс белков, входящих в состав ферментных препаратов) и природного сырья (отходы сельского и лесного хозяйства, бурый уголь, промышленно выращиваемая дрожжевая биомасса). Для описания свойств сырья и продуктов механохимической обработки соискателем привлекался ряд современных аналитических методов: ИК и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, обращено-фазовая и эксклюзивная жидкостная хроматография, оптическая и электронная микроскопия, дифракция рентгеновских лучей.

В *главе 3* «Фундаментальные аспекты механохимической переработки природных полимерных материалов» представлены данные по влиянию химического состава, свойств поверхности, кристаллической и супрамолекулярной структуры на реакционную способность полимеров.

В *разделе 3.1* для относительно простой по строению системы – белков, не имеющих кристаллических участков и состоящих из молекул одной природы, автором показана возможность стабилизации неустойчивых к внешним воздействиям веществ. Сорбция и предполагаемое соискателем механическое распределение молекул белков по приповерхностному слою растительного сырья приводит к росту начальной скорости последующего гидролиза и делает возможным проведение целого ряда процессов, в которых ферменты могут обрабатываться вместе с природным субстратом, образуя реакционноспособные механокомпози́ты. Данная возможность далее будет широко использоваться соискателем в практически-ориентированных работах (*глава 4*).

В *разделе 3.2* соискатель демонстрирует, что химический состав природного полимерного сырья во многом обуславливает эффективность его использования в процессах механохимической переработки. Например, высокое содержание лигнина делает сырьё пригодным для использования в качестве твердого биотоплива, но, очевидно, может затруднять его ферментативную переработку.

Большую фундаментальную ценность имеют данные, касающиеся изменений свойств поверхности при механической обработке (*раздел 3.3*). Кроме процесса измельчения и увеличения удельной площади поверхности, хорошо исследованных к настоящему моменту, автор значительное внимание уделил изменению химического состава поверхности. При помощи метода, основывающегося на определении максимальной начальной скорости гетерогенного гидролиза целлюлозы, показано, что при температуре обработки ниже температуры стеклования лигнина увеличивается доля целлюлозы на поверхности. Механическая обработка при более высоких температурах, когда лигнин находится в расстеклованном состоянии, увеличивает на поверхности содержание полифенолов. Далее в *разделе 3.5* соискателем предложен феноменологический механизм выделения лигнина на поверхности, объясняющий наблюдаемые в параллельных электронно-микроскопических экспериментах изменения структуры растительных объектов.

Не менее важны результаты, полученные при изучении аморфизации частично кристаллических углеводов: целлюлозы, крахмала и дрожжевого бета-глюкана (*раздел 3.4*). Для очищенной и нативной (в составе соломы пшеницы) целлюлозы показано, что при смене типа механического воздействия изменяется характер аморфизации кристаллитов. При сдвиговом воздействии (центробежно-роликовый активатор) аморфизация кристаллитов происходит изотропно во всех направлениях элементарных фибрилл, а в случае ударно-сдвигового воздействия (планетарный активатор) аморфизация происходит преимущественно вдоль направлений $[110]$ и $[010]$. Для растительных материалов, обладающих сильной анизотропией строения на всех уровнях (кристаллит – фибрилла – ткань/ орган растения – материал) дальнейшее развитие данного направления выглядит перспективным с точки зрения оптимизации энергетических затрат на процессы переработки растительного сырья. Смена типа механического воздействия или даже формы мелющих тел могут оказаться более эффективными при измельчении фибриллярных полимерных объектов, чем простое увеличение интенсивности воздействия (и соответствующее этому увеличение энергозатрат).

Работа соискателя внесла вклад в объяснение механизма механохимического окисления гуминовых кислот пероксидом водорода, входящим в состав перкарбоната натрия – перспективного с точки зрения осуществления твердофазных реакций реагента (*раздел 3.6*). Электрохимическими методами, результаты которых подтверждены в сравнительных

экспериментах с карбонатом натрия и с использованием ловушки радикалов, показано, что при отсутствии в системе свободной воды реализуется свободно радикальное окисление гуминовых кислот пероксидом водорода. В присутствии свободной воды гуминовые кислоты переводятся из протонированной формы в солевую форму в ходе кислотно-основного взаимодействия.

В *главе 4* «Прикладные аспекты механохимической переработки природных полимерных материалов» представлены результаты ориентированных на практику работ по механохимической переработке природного полимерного сырья. По своей сути данная глава освещает, как изложенные в *главе 3* фундаментальные знания о физико-химических свойствах веществ и материалов используются при переносе результатов лабораторных экспериментов на полупромышленный и промышленный уровень.

Например, (*пункт 4.1*), информация о химическом составе (содержании лигнина) и размере частиц продуктов механической обработки позволили соискателю в сотрудничестве со специалистами из ИТ СО РАН получить перспективные образцы порошкового биотоплива. Показано, что снижение среднего размера частиц топлива до 50-100 мкм позволяет использовать для сжигания растительного сырья современные котлы с факельными горелками, а модификация химического состава, увеличивающая содержание лигнина до 30 %, позволяет сжигать биотоплива в авто термическом режиме.

Детальное изучение супрамолекулярной структуры полимеров клеточных стенок позволило автору провести механически активированный ферментативный гидролиз углеводов растительного сырья (*пункт 4.2*) и бета-глюкана биомассы дрожжей (*пункт 4.3*). В первом случае эксперименты были направлены на получение глюкозы – молекулы-платформы для дальнейшей биотехнологической конверсии в этиловый спирт. Во втором случае автор получил из дрожжевой биомассы продукт, содержащий биологически активные маннанолигосахариды. Стоит отметить, что по предложенному соискателем механизму гидролиз бета-глюкана дрожжевой биомассы протекает в режиме авто локализации, известном в химии твёрдого тела для некоторых неорганических систем. В случае гидролиза бета-глюкана – одного из полимерных компонентов дрожжевых клеточных стенок – роль центров локализации реакции играют клетки, разрушенные на стадии механической активации, а продвижение фронта реакции обеспечивается выделением внутриклеточной жидкости из гидролизированных клеток.

Пункт 4.4 логично связывает результаты работ по механохимической модификации поверхности частиц растительных материалов и механохимическому окислению гуминовых кислот (*пункты 3.5 и 3.6, соответственно*). Перенос процесса механохимического окисления гуминовых кислот (*пункт 4.4*) с лабораторного на полупромышленный уровень позволил соискателю в шесть раз увеличить выход модифицированных гуминовых кислот,

пригодных создания композитных частиц состава «гуминовая оболочка – лигноцеллюлозное ядро». Испытание полученных сорбентов показало, что продукты эффективно удаляют тяжёлые металлы из загрязнённых природных вод.

Заключительная часть *главы 4 (пункт 4.5)* посвящена концепции комплексной и безотходной конверсии природного сырья (растительной и дрожжевой биомассы, бурого угля) в ряд продуктов (биотопливо, заменители синтетических антибиотиков для животноводства, компоненты сорбенты тяжелых металлов). Представлены полученные вместе со специалистами СО РАСХН данные об испытаниях маннанолигосахаридных препаратов, технологию получения которых соискатель внедрил на ООО ПО «Сиббиофарм». В *пункте 4.6* указаны образовательные курсы, использующие результаты диссертационной работы в учебном процессе.

В «*Заключении*» соискатель делает выводы по выполненной работе, приводит перспективы дальнейшей разработки темы. Стоит отметить, что соискателем выполнен большой объем фундаментальных и прикладных исследований, представляющих интерес для химии твердого тела и механохимии. 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 Бычкова А.Л. широко обсуждались на международных и всероссийских научных семинарах, и конференциях. Содержание работы достаточно полно изложено в 73 работах, из которых 1 монография, 2 главы в монографиях, 40 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science/Scopus, а также журналах, входящих в список ВАК. На результаты интеллектуальной деятельности соискателем получено 9 патентов Российской Федерации.

Вопросы и замечания по работе

По содержанию и форме диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Недостатки в изложенной работе преимущественно сводятся к небольшому числу текстовых опечаток и огрехов в представлении Рисунков и Таблиц, подписях к ним и их обозначениях в тексте, и Формул, что мало влияет на восприятие содержания диссертации. Некоторые из них возникли в результате конвертации формата *.doc в *.pdf.

2. Текстовые опечатки: на стр. 28 строка 1, слово «диной» вместо слова «длиной»; с.75 строка 6, дважды повторяется слово «оборудование», как и на с.186 излишне слово

«проведенных»; с.140, не табл. 3.31-3.32, а табл. 3.33-3.34; с. 196 строка 1, «³⁸³⁹» вместо «^{38,39}»; с.212 строка 7 снизу, пропущен предлог «на»; с.239, дается ссылка на несуществующий Раздел 5.2; с.255 «, приводится «по схеме на рис. XX»!?

3. Отсутствия, повторения и пропуски: с.107, отсутствуют Формулы (1), (3) и (4); в подписи к Рис. 3.34 не обозначено время для кривой (f); в Табл. 4.19 нет заявленного «активированного угля», а в Табл. 4.21 нет «топняка»; повторяется обозначение Табл. 3.14 к двум разным таблицам, и есть два Рис. 3.44; пропущены Рисунки 1.18, 3.23 и 4.35;

4. Другие замечания: с.74 строка 12 снизу, ничем не обоснованная фраза «уменьшение коэффициента диффузии»; с.79, промышленные шаровые мельницы не ограничиваются длиной в 15 метров (цифры же соискателя 5×15 м); с.121 строка 1, фраза «у наиболее хорошо изученного лигнина ...», но не указано у какого именно; по Рис. 3.18, можно игнорировать подпись к этому рисунку, но данные по изменению относительных размеров частиц при механической обработке в жидком азоте, на взгляд рецензента, входят в некоторое противоречие с аналогичными данными в таблицах 3.12 и 3.13, и комментариями к ним; не обсуждается различие между рисунками 3.19 и 3.20, то же относится к рисункам 3.21 и 3.22; в Табл. 4.9 во 2 столбце ошибки в данных и обозначении; к Табл. 4.23 вопрос: что означают «*» в ряде представленных цифр.

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 Бычкова А.Л. можно считать законченной научно-исследовательской работой в одной из актуальных тем химии твердого тела. Материал исследования изложен автором доступно, последовательно и содержательно. Бычков А.Л. продемонстрировал хорошее знание состояния рассматриваемой проблемы, что позволило ему обоснованно сформулировать цель и задачи исследования, а также проявить высокую квалификацию в их достижении.

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. 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 физико-химические 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»*.

Автореферат диссертации отражает содержание диссертационной работы.

На основании вышеизложенного 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 докторским диссертациям*, «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Бычков Алексей Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Уракаев Фарит Хисамутдинович

Доктор химических наук

Ведущий научный сотрудник

Лаборатории роста кристаллов

ФГБУН Институт геологии и минералогии

им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН

«27» 08 2020 г.

 Ф.Х. Уракаев

630090, г. Новосибирск,

проспект Академика Коптюга, 3

Тел.: +7 (383) 333-20-07

E-mail: urakaev@igm.nsc.ru

Подпись Уракаева Ф.Х. заверяю:

Ученый секретарь ФГБУН Института геологии и минералогии

им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН

кандидат геолого-минералогических наук

Самданов Дмитрий Александрович

«27» 08 2020 г.



 Д.А. Самданов