ОТЗЫВ

Официального оппонента по диссертационной работе АНТОНОВОЙ ВЕРОНИКИ СЕРГЕЕВНЫ «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСПУШЕННОГО МАТЕРИАЛА С УЛУЧШЕННЫМ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕМ» подготовленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Актуальность темы исследования.

Распушенная (флафф)целлюлоза, как тип химической целлюлозы, изготавливается из длинноволокнистой древесины, преимущественно хвойных пород. Она, в основном, используется в качестве сырья для адсорбирующей санитарно-гигиенической продукции, основы т.е. товаров первой необходимости. Объем рынка флафф-целлюлозы в России равен сумме объема импорта и внутреннего производства. Однако, до 2022 года российского производства данного вида целлюлозы практически не было и рынок формировался за счет только импорта (95%). В период 2018-2022 годов темп роста российского рынка флафф-целлюлозы в натуральном выражении составил 10%, в 2022 году был равен 126,5 тыс.тонн, а в стоимостном выражении превысил 13,5 млрд. руб. Поэтому основным фактором, который определяет развитие российского рынка флафф-целлюлозы, является тенденция к импортозамещению и развитию отечественного производства

Сегодня на рынке фактически отсутствуют заменители флаффцеллюлозы. В ситуации дефицита продукции на российском рынке для производства гигиенической продукции с 2022-2023 года применяется ролевая целлюлоза. При этом, предприятия-потребители нуждаются в дооборудовании своего производственного процесса аппаратами для разволокнения. Поэтому, исследования выполненные в данной диссертационной работе по созданию физико-химических основ подготовки целлюлозы для получения распушенного материала с улучшенным влагопоглощением, являются несомненно актуальными в научном и прикладном плане.

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Антоновой В.С. содержит все необходимые разделы, отражающие суть проведенных исследований. По результатам исследований опубликовано 25 печатных работ, в том числе 7 статей в журналах рекомендованных ВАК РФ, приоритетность работ защищена патентом РФ. Результаты диссертационных исследований прошли апробацию на 13 международных и Всероссийских конференциях, исследования поддержаны персональными грантами Правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов вузов в 2018 и 2019 г.г. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы, приложения. Материал диссертации изложен на 139 страницах, включая 48 рисунков, 8 таблиц и списка цитируемой литературы из 277 наименований.

Во введении и 1 разделе диссертационной работы автором представлен анализ современного состояния проблемы исследования, актуальность и значимость определенных цели и задач.

В методической части описаны объекты и современные методы исследования.

В главе 3 автором приведено экспериментальное подтверждение предложенных физикохимических подходов предподготовки целлюлозы с целью получения распушенного материала с улучшенным влагопоглощением. Особое внимание уделяется химической и структурной модификации полимеров.

Так, в разделе 3.1, с использованием методов калориметрии и

статической сорбции паров воды показано, что воздействие обработки целлюлозы насыщенным паром высоких параметров состояния приводит к увеличению сорбирующей поверхности, обусловленной восстановлением капиллярно-пористой структуры целлюлозы (рост капиллярной воды). Исследования показали, что повышенное количество сорбционных центров определяется не только значительным ослаблением водородных связей и увеличением роли термического движения молекул и звеньев с ростом температуры пара, но и образованием коротких цепей макромолекул целлюлозы. влияющих связеобразование. Дополнительным на подтверждением сделанных выводов являются расчетные термодинамические функции сорбции целлюлозой воды. В месте с тем, требует дополнительных пояснений их значение и знак.

В разделе 3.2. диссертации обоснован другой метод модификации капиллярно-пористой структуры целлюлозы – низкотемпературная обработка (НТО). Указывается, пеллюлозы ЧТО неудачные попытки исследователей улучшить гидрофильность целлюлозы путем НТО связаны с отсутствием данных о роли фактора времени на данный процесс. Автором под руководством И.И. Осовской впервые показана прямая зависимость теплот смачивания и изотерм десорбции паров воды от времени, температуры, влажности, что, согласно данным проф. Э.И. Акима, свидетельствует о соответствующем релаксационном состоянии целлюлозы. Определены оптимальные условия замораживания влажных целлюлозных волокон, рассчитаны термодинамические функции гидратации воды целлюлозой. Несмотря на то, что автором получены новые данные, представляющие несомненный научный интерес, практическая реализация данного способа производственных условиях пока представляется маловероятной.

Раздел 3.3. Основными показателями, характеризующими поверхность волокна, являются развитость и «шероховатость», определяющие полноту смачивания водой, химическая неоднородность, которая зависит от наличия различных функциональных групп, а также структурная неоднородность поверхностных слоев, которые приводят к изменению условий адгезионнокогезионного взаимодействия. Увеличение содержания коротких цепей макромолекул (низкомолекулярных фракций) целлюлозы на поверхности волокна способствует развитию поверхности, некоторой аморфизации, увеличению числа активных центров, а именно, карбонильных карбоксильных групп. В качестве рационального способа активации поверхности волокна автором предложен способ гидролитической деструкции в результате воздействия водных растворов кислот. Топохимический анализ протекания реакции гидролитической деструкции в гетерогенной системе позволил автору выявить условия при которых гидролиз происходит в основном только на поверхности волокна.

В главе 3.4 и 3.5. изучено влияние ферментативного гидролиза на получение и свойства распушенной целлюлозы. Установлено, что синергизм химического (кислотный гидролиз) и биохимического (ферментативный гидролиз) воздействий проявляется в быстром роспуске на волокна в воздушном потоке, сохранении влажности и длины волокна. Особое внимание в исследовании уделяется решению проблем восстановления и развития капиллярно-пористой структуры целлюлозы, утраченной в процессе сушки целлюлозной папки, активации поверхности и сохранения длины волокна для получения материала с повышенным влагосодержанием использован современный аппарат физико-химических методов: калориметрия, изопиестический метод, вискозиметрия, ИК-Фурьеспектроскопия, рентгенографический анализ, микроскопия.

Таким образом, разработан способ получения fluff-целлюлозы аэродинамическим методом роспуска на волокна. Принимая во внимание трудности с практическим внедрением данного способа, автором разработан метод получения распушенного материала традиционным способом формования. При этом, активация целлюлозы проводится аналогично предобработке для роспуска на волокна в воздушном потоке.

Хотя автором неоднократно указывается на соответствие экспериментальных данных выдвинутой концепции процесса, четкого изложения основных теоретических положений ее в диссертационной работе недостаточно.

Практическая значимость работы подтверждается получением патента на изобретение (Пат. 2755986) на «Способ получения распушенной целлюлозы», основанном на результатах фундаментальных исследований автора.

Суммируя все выше изложенное, можно сделать следующее заключение.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоит в теоретическом обосновании и экспериментальном подтверждении применимости фундаментальных положений физикохимии полимеров для разработки концепции подготовки целлюлозного волокна с целью получения флафф-целлюлозы с улучшенным влагопоглощением.

Практическая значимость диссертационных исследований заключается в разработке импортозамещающей технологии получения распушенной целлюлозы (Пат. 2755986 РФ. МПК D21H 11/04. Способ получения распушенной целлюлозы / Осовская И.И., Антонова В.С., Смолин А.С.; опубл. 23.09.2021 Бюл. № 27.).

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью реализованы.

Достоверность результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечивается использованием современных химических теоретических

представлений при интерпретации экспериментальных результатов.

В диссертационной работе содержатся новые научно обоснованные технологические решения по совершенствованию технологии получения флафф-целлюлозы.

Вопросы и замечания, высказанные в тексте отзыва, не меняют общей положительной оценки работы.

Заключение

Анализ актуальности, научной новизны, практической значимости и обоснованности полученных результатов свидетельствует, что диссертация Антоновой Вероники Сергеевны на тему «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСПУШЕННОГО МАТЕРИАЛА С УЛУЧШЕННЫМ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕМ», подготовленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует 2, 3 и 12 пунктам паспорта научной специальности 1.4.4.«Физическая химия»:

- п.2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов;
- п.3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п.12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов. По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости диссертация полностью соответствует критериям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября

2013 года (с изменениями и дополнениями), к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор — Антонова Вероника Сергеевна - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Я, Боголицын Константин Григорьевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документах, связанных с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент,

Боголицын Константин Григорьевич, доктор химических наук защищена по специальностям (докторская диссертация «Физическая химия» и «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева, химия древесины»), профессор кафедры теоретической и прикладной химии ФГАОУ ВО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова», заслуженный деятель науки РФ, член ОУС по химическим наукам УрО РАН, Научного Совета РАН по АХ, действительный член международной академии лесных наук (IAWS).

