

В Диссертационный совет 24.2.385.07
при Федеральном государственном
бюджетном образовательном учреждении
высшего образования
«Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и дизайна»

ОТЗЫВ

официального оппонента д.т.н., профессора Вураско Алеси Валерьевны на диссертацию Антоновой Вероники Сергеевны на тему: «Физико-химические закономерности модификации целлюлозы для получения распушенного материала с улучшенным влагопоглощением», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Актуальность темы диссертационного исследования

В настоящее время в России быстрыми темпами растет производство изделий санитарно-гигиенического назначения, используемых в быту, в медицинских целях и для гигиены детей и взрослых. Современной устойчивой тенденцией в здравоохранении является переход на материалы одноразового использования. Доля отечественных санитарно-гигиенических товаров на потребительском рынке России сегодня достаточно высока и постоянно увеличивается – это средства гигиены для новорожденных детей: детские подгузники, ватные палочки, одноразовые пеленки. Однако до сих пор сильные позиции на рынке занимают компании Procter&Gamble (США; бренды Tampax, Always), Celltex (Словакия; бренд Ola!), SCA HygieneProduct (Швеция; бренд Libresse), Bella-TZMO (Польша; бренд Bella), и др. компании. Сегодня отличительной особенностью рынка России является рост предпочтений покупателей в сторону более высококачественных и, соответственно, дорогих детских санитарно-гигиенических изделий из распушенной целлюлозы. В США распушенную целлюлозу обычно получают из полностью отбеленной сульфатной целлюлозы из древесины южной сосны. На юго-западе США произрастает этот особый вид сосны с длинными волокнами, которая идет на производство fluff-целлюлозы. Для отказа от импортного сырья разработка технологии производства распушенной целлюлозы в России является на сегодняшний день актуальной задачей.

При использовании производственной целлюлозы требуют решения проблемы восстановления и развития капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы, утраченной ею при сушке товарной целлюлозы, активации поверхности и сохранения длины целлюлозного волокна различными способами модификации. Однако определение конкретного механизма и оптимальных условий модификации является сложной задачей и

требует детального исследования. Подобная информация в литературе освещается слабо или вообще отсутствует. Поэтому необходимы более глубокие исследования меж- и внутримолекулярных взаимодействий, морфологии и физических свойств целлюлозы. Изучение термодинамических закономерностей процесса подготовки целлюлозы, его регулирования, создание физико-химических основ модификации обуславливает актуальность данной работы.

Научная новизна исследования

Научная новизна диссертационной работы Антоновой В.С. заключается в разработке рациональных условий для восстановления и развития капиллярно-пористой структуры древесной целлюлозы под действием насыщенного пара с высокими параметрами состояния и использованием термодинамического подхода. Определены термодинамические параметры гидратации целлюлозы, подвергнутой шоковой заморозке. Выявлено увеличение сорбции капиллярной влаги и повышение удельной внутренней поверхности целлюлозного волокна при замораживании влажных целлюлозных волокон. Определены и обоснованы условия воздействия частичного кислотного гидролиза на древесную целлюлозу для снижения температуры стеклования. Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием доказано увеличение содержания карбонильных групп в гидролизованной целлюлозе. Впервые автором показана эффективность последовательного действия химического и биохимического методов обработки целлюлозы. На основании расчета термодинамических функций обосновано получение распушенного материала с улучшенным влагопоглощением.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

Обоснованы теоретические аспекты получения, а также прогнозирования и установления физико-химических параметров полученной распушенной целлюлозы с улучшенным влагопоглощением.

Практическая значимость диссертации заключается в получении распушенного целлюлозного материала с улучшенным влагопоглощением (fluff-целлюлозы), по показателям качества не уступающая импортным аналогам. Полученная распушенная целлюлоза имеет необходимые впитывающую способность, капиллярную впитываемость, разрывную длину, нейтральное значение рН водной вытяжки для использования ее в качестве компонента сырья для получения санитарно-гигиенических изделий разового пользования.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается исчерпывающим объемом проанализированной отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации. Значимость результатов работы подтверждена публикациями, в том числе в рецензируемых

журналах. Основные результаты исследования изложены в 25 печатных работах, включая 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень, утверждённый ВАК Российской Федерации и включенных в международные базы данных Scopus/Web of Science, один патент.

Соискатель занималась решением задач модификации древесной целлюлозы около 10 лет, об этом свидетельствуют научные труды, совокупность которых логично выстраивается в единое направление исследований, которое полностью соответствует теме диссертации. Работа прошла достаточную апробацию. Основные положения диссертационной работы представлялись и докладывались на конференциях различных уровней.

Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа Антоновой Вероники Сергеевны изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 10 таблиц и состоит из введения, трех глав, выводов по диссертационной работе, библиографического списка из 284 наименований использованных источников литературы.

Во введении обоснована актуальность темы работы, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложена методология и методы исследования, отражены положения, выносимые на защиту, указана степень достоверности результатов исследования, приведены сведения об апробации работы и публикациях.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором представлена общая характеристика целлюлозы; информация о надмолекулярной, капиллярно-пористой структуре и гидрофильности целлюлозы; изучено влияние различных факторов на термодинамические свойства целлюлозы; даны результаты ранних исследований кислотного и ферментативного гидролиза целлюлозы; дана оценка состояния производства санитарно-гигиенических изделий из целлюлозы. Глава заканчивается общим выводом по литературному обзору.

Во второй главе приведено описание объектов и методов исследования. Представлены характеристики, используемого современного лабораторного оборудования. Описаны применяемые в исследовании химические компоненты.

В третьей главе, состоящей из пяти разделов, представлены результаты экспериментальных исследований, раскрывающие результаты изучения закономерностей модификации целлюлозы, направленных на получение распушенной целлюлозы с улучшенным влагопоглощением.

В первом разделе представлен способ восстановления капиллярно-пористой структуры целлюлозы путем обработки насыщенным водяным паром. Показано влияние параметров обработки на сорбцию целлюлозой паров воды при различных относительных давлениях насыщенного водяного пара и на инте-

гральные теплоты смачивания целлюлозы с водой. Обработка сухого целлюлозного материала насыщенным паром при высокой температуре и малом времени воздействия приводит к раскрытию сомкнувшихся при сушке пор и капилляров, к увеличению сорбирующей поверхности целлюлозы и, как следствие, восстановлению капиллярно-пористой структуры целлюлозы. Расчет термодинамических функций подтверждает восстановление капиллярно-пористой структуры воздушно-сухой целлюлозы при температуре 165 °С, времени воздействия 4 мин, о чем свидетельствует равное содержание капиллярной влаги при десорбции образца, обработанного в указанном режиме и производственной целлюлозы, взятой во влажном состоянии. При этих условиях достигается максимальное содержание активных центров, доступных к взаимодействию с водой.

Во втором разделе предложен способ развития капиллярно-пористой структуры целлюлозы посредством низкотемпературной обработки влажной целлюлозы. Наибольшее увеличение теплоты гидратации характерно для высокоскоростного замораживания ($T = -196$ °С, время замораживания – 8 с), при котором образование множества микрокристаллов при замерзании кластеров способствует «разрыхлению» аморфной части целлюлозного волокна, доступной для проникновения воды, реагирующей с целлюлозой с выделением тепла. Увеличение сорбции капиллярной влаги свидетельствует о повышении удельной внутренней поверхности целлюлозного волокна. Площадь поверхности целлюлозы увеличилась на 10 %, объем пор увеличился на 12,5 %. Все это говорит о развитии капиллярно-пористой структуры целлюлозы.

В третьем разделе рассматривается активация поверхности неразмолотых целлюлозных волокон для формирования активных центров путем направленной поверхностной деструкции целлюлозы кислотным гидролизом. 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 адгезионно-когезионного взаимодействия. Увеличение содержания коротких цепей макромолекул целлюлозы на поверхности волокна способствует развитию поверхности, некоторой аморфизации, увеличению числа активных центров, а именно, карбонильных и карбоксильных групп. Образование на поверхности волокна подвижных коротких цепей макромолекул целлюлозы с редуцирующими карбонильными группами улучшает гидрофильные свойства целлюлозы. Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием показано увеличение количества карбонильных групп в целлюлозе. Частичный кислотный гидролиз способствует увеличению разрывной длины на 40 % и снижению содержания фракции волокон со средней длиной более 1,5 мм.

В четвертом разделе приведены результаты исследования закономерностей биохимической обработки на получение целлюлозы с повышенным влагопоглощением. В качестве фермента использовали целлюлазный ферментный препарат Banzime L90, произведенный с использованием генетически модифицированных штаммов *Trichoderma reesei*. При расходе фермента менее 0,15

г/кг воздушно-сухой целлюлозы изменение степени полимеризации оказалось незначительным.

Пятый раздел посвящен роспуску целлюлозы на волокна аэродинамическим и традиционным (мокрым) способами формования. Обработка ферментом позволяет сократить роспуск целлюлозы на волокна в два раза, что обеспечивает сохранение длины целлюлозного волокна и позволяет сохранить влажность целлюлозы на уровне 32,5 % для лиственной и 30,7 % для хвойной целлюлоз. Таким образом при оптимальных условиях подготовки целлюлозы получена распушенная целлюлоза с показателями, отвечающими требованиям нормативных документов, по свойствам водопоглощения, капиллярной впитываемости, впитывающей способности не уступающая импортным аналогам.

По результатам диссертационной работы сформулированы **выводы**, которые соответствуют поставленным задачам и достигнутым результатам. Автореферат и диссертация полностью соответствуют требованиям Положения о порядке присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Вопросы и замечания по диссертационной работе

Вопросы

1. Какая вода использована в работе (дистиллированная, бидистиллят, водопроводная)?
2. Каковы условия (технологические параметры) сушки технической целлюлозы на производстве? Повлияют ли изменения условий сушки на результаты работы?
3. Увеличение степени кристалличности образца, обработанного насыщенным паром при 165 °С продолжительностью 15 мин (стр. 80), автор объясняет вторичной кристаллизацией. Исключается ли потеря массы технической целлюлозы за счет деструкции аморфных областей и, за счет этого, изменения соотношения аморфной и кристаллической составляющей образца?
4. При кислотном и ферментативном гидролизе рассмотрены кристаллические и аморфные участки, не затронуты легко- и трудногидролизуемые полисахариды, в частности целлюлозаны. Или в беленой целлюлозе их нет?
5. Чем объясняется наличие двух пиков на рис. 3.24?
6. Фотографии на рис. 3.33 выполнены в малом масштабе, поэтому сложно увидеть «лучшие свойства».
7. Из работы не понятно, где учтены расчеты термодинамических функций для получения распушенного материала с улучшенными свойствами.
8. Каковы потери технической целлюлозы по всему циклу подготовки при получении распушенного материала с улучшенными свойствами?

Замечания

1. Не корректно использовать термин «оптимальный» так как в работе не проведены оптимизационные расчеты многофакторных экспериментов.
2. В цифровых значениях использованы точки вместо запятых, что не характерно для русскоязычных текстов.

3. Не все аббревиатуры указаны в листе принятых сокращений (РК стр. 50; ЭГ, ЦБГ стр. 51, ФЦ-О, ФЦ-Н табл. 1.3. стр. 61). Часть расшифровок указана в тексте.

4. Не все публикации автора указаны в тексте диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Антоновой Вероники Сергеевны «Физико-химические закономерности модификации целлюлозы для получения распушенного материала с улучшенным влагопоглощением», по актуальности, научной новизне, объему и обоснованности научных результатов отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (с изменениями и дополнениями), так как является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи модификации целлюлозы для получения распушенного материала с улучшенным влагопоглощением, имеющей значение для развития целлюлозно-бумажной промышленности.

Автор диссертационного исследования, Антонова Вероника Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Я, Вураско Алеся Валерьевна, даю согласие на включение моих персональных данных в документах, связанных с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

доктор технических наук (специальность 05.21.03. «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»), профессор, профессор кафедры Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет».

620100, Свердловская область,
г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37
тел. +7(343) 254-65-05
8-904-383-46-63
e-mail: Vurasko2010@yandex.ru

Вураско Алеся Валерьевна

«28» 11 2025 г.