

**ОТЗЫВ  
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертацию Ефрюшина Данила Дементьевича  
«Ацилирование технических лигнинов карбоновыми кислотами  
(синтез, свойства, применение)»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической  
переработки биомассы дерева; химия древесины

Представленная на отзыв диссертация Д. Д. Ефрюшина изложена на 144 страницах, включает 27 рисунков, 18 таблиц, содержит два приложения. Работа состоит из введения, обзора литературы по теме диссертации, экспериментальной части, двух глав полученных результатов и их обсуждения, выводов и библиографического списка, включающего 140 наименования.

Во **введении** диссертант обосновал актуальность получения химически модифицированных производных технических лигнинов (сульфатного и гидролизного), сформулировал цель работы и основные задачи исследования, а также факторы, определяющие научную новизну и практическую значимость.

Основная цель работы состоит в модификации техногенных отходов переработки растительного происхождения (технических лигнинов) усовершенствованными ацилирующими системами, их идентификации физическими и физико-химическими методами, изучения термодинамических и кинетических параметров реакции, оценке возможности практического применения в качестве адсорбентов органических и неорганических соединений.

В **первой главе** – аналитический обзор литературы – приведена общая характеристика лигнинов, рассмотрены химическое строение и функциональный состав, физико-химические свойства, описаны основные промышленные лигнины (лигносульфонаты, сульфатный и гидролизный), приведены основные способы химической модификации лигнина неорганическими и органическими реагентами, синтетическими полимерами. Показана возможность использования материалов на основе модифицированных технических лигнинов в качестве наполнителей биоразлагаемых полимеров, понизителей вязкости буровых растворов, диспергаторов бетонных растворов, компонентов битумных смесей и т.д.

Обзор достаточно полно отражает сложность и неоднородность строения лигнина, многообразия его свойств и состояние проблем утилизации многотонажных отходов технических лигнинов. Литературный обзор полностью соответствует теме диссертационной работе, но, на мой

взгляд, несколько избыточен.

**Вторая глава** диссертации – методическая часть, в которой автором описаны характеристики исходного сырья, методики ацилирования технических лигнинов, термический, химический и физико-химический анализ лигнинов и их производных, в том числе с привлечением метода твердофазного ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Приводятся методики расчета кинетических закономерностей и термодинамических параметров реакции ацилирования технических лигнинов. Для исследования направления реакции ацилирования приведены методики получения трех модельных соединений лигнина и применен квантово-химический расчет зарядов на атомах. Даны методики определения адсорбции технических лигнинов и их ацилированных производных.

Представленный арсенал инструментальных, кинетических, термодинамических и квантово-химических методов позволяет получить надежные и достоверные результаты. В методиках по ацилированию технических лигнинов приводится диапазон количества вещества карбоновых кислот, в то время как тионилхлорида дается эквивалентное количество с постоянным объемом 2,05 мл. Отсутствует методика ацетилирования модельных соединений лигнина. В некоторых методиках отсутствуют погрешности результатов параллельных определений, определение температур плавления модельных соединений лигнина. Встречаются устаревшие термины и номенклатура и термины.

В **третьей** главе приведено обоснование выбора технических лигнинов и выбора ацилирующей смеси. Обсуждены полученные результаты исследования влияния условий модифицирования двумя различными ацилирующими системами: «карбоновая кислота–тионилхлорид–трифторуксусная кислота» и «карбоновая кислота–тионилхлорид–толуол–серная кислота». Для первой системы исследована реакционная способность семи алифатических карбоновых кислот ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_4$ – $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_{10}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$ ) и одной аминокислоты ( $\epsilon$ -аминокапроновой) по отношению к сульфатному лигнину. Для второй системы представлены исследования по пяти алифатическим карбоновым кислотам ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{18}$ ) с сульфатным и гидролизным лигнинами при этом замена трифторуксусной на серную кислоту и толуол позволило снизить материальные затраты и понизить температуру реакционной среды до 20–40 °С. Для теоретического обоснования замены кислоты во второй системе был проведен квантово-химический расчет с использованием программы PC GAMESS, дана качественная оценка возможных направлений реакции ацилирования и проведена практическая реализация применения данной системы на примере ацетилирования.

С целью исследования термической стабильности полученных ацилированных продуктов проведен термический анализ. Показано, что с увеличением содержания ацильных групп термостабильность в целом снижается.

Все результаты диссертантом получены впервые.

Необходимо отметить следующие замечания: Насколько обосновано утверждение «оптимальные условия проведения синтеза» вначале с шагом в 5 °С (от 20 до 40), а затем в 10 °С (от 40 до 50)?

С чем связано снижение степени превращения при ацилировании в условиях 50 °С (табл. 3.1). Отсутствует наименование карбоновой кислоты и доверительные интервалы в таблицах 3.1, 3.6. Чем обусловлен тот факт, что при ацилировании  $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой существует минимум по степени превращения при 30 °С (табл. 3.6)?

Характерные полосы поглощения для карбонильной группы в ацилированных модельных соединениях в 1900–1850  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3.9–3.12) и трифторацетильные при 770  $\text{см}^{-1}$  (стр. 87) не соответствуют действительности.

С какой целью был проведен анализ образцов на термостабильность в диапазоне 50–400 °С?

**Четвертая глава** посвящена изучению сорбционной способности ацилированных производных технических лигнинов по отношению к метиленовому голубому, растворам фенола, ионам свинца (II), меди (II) и тория (IV). Показано, что наиболее приближенным к промышленным активным углям по результатам сорбции метиленового голубого являются продукты ацилированного гидролизного и сульфатного лигнина, по фенолу – сульфатный лигнин ацилированный уксусной и валериановой кислотой, из катионов металлов лучше всех адсорбируются ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  на ацилированных сульфатных лигнинах.

Установлено, что с увеличением размера и, как следствие, гидрофобности ацильного радикала активность модифицированных технических лигнинов снижается.

На чем основана адсорбция катионов металлов? Чем обоснован выбор катионов таллия  $\text{Tl}^{4+}$  для изучения процессов адсорбции? Почему при одинаковых значениях адсорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  энергия активации адсорбции значительно отличается по обоим типам лигнина (табл. 4.5).

В работе сформулировано 5 выводов.

В **приложении** представлен акт об использовании результатов диссертационной работы в очистке сточных вод при производстве красок, лаков и сухих строительных смесей. Приложен приказ АлтГТУ Д-384 от 01.12.2016 г. о получении ноу-хау «Способ получения углеродсодержащих адсорбентов на основе технических лигнинов».

Рассмотрена возможность внедрения результатов работы на ООО «Перспектива» (г. Барнаул). Установлен режим коммерческой тайны на результаты интеллектуальной собственности.

#### **Актуальность темы**

Перед исследователями стоят актуальные задачи утилизации отходов целлюлозно-бумажного и гидролизных предприятий в виде технических лигнинов, что позволит расширить ассортимент предлагаемых продуктов и уменьшить нагрузку на окружающую среду. Одним из способов этого решения предлагается химическая модификация гидроксильных групп технических лигнинов смесями, содержащими карбоновые кислоты, тионилхлорид в среде трифторуксусной кислоты или серной кислоты в толуоле. Модифицирование технических лигнинов методом ацилирования позволяет приблизиться в решении этой проблемы.

Введение различных ацильных остатков в дальнейшем расширит возможности использования многотоннажных отходов в различных областях промышленности. Разработка способов получения ацилированных производных, несомненно, является актуальной и практическая ценность выполненной диссертантом работы достаточно высока.

### **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций**

Автором в достаточной степени изучено влияние условий модифицирования технических лигнинов (сульфатного и гидролизного) различными ацилирующими системами, проведено исследование полученных продуктов физическими и физико-химическими методами, дана оценка сорбционной способности. Изучена направленность реакции ацилирования (в основном в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положение) на примере модельных соединений лигнина. Определены кинетические и термодинамические параметры реакции ацилирования технических лигнинов.

Общие выводы отвечают сформулированным задачам и вытекают из представленных результатов. Замечания: в выводе 2 (1 абзац) необходимо уточнить диапазон степени превращения (0,04–0,96), в выводе 2 (абзац 2) уточнить тип технического лигнина (сульфатный), схему и это характерно для незамещенных карбоновых кислот, а в 4 выводе – не приводится тип лигнина (сульфатный или гидролизный).

### **Оценка новизны и достоверности результатов исследования**

Научная новизна представлена пятью пунктами и отражена во введении (с. 9–10) и автореферате (с. 4–5). Также не вызывает сомнений достоверность основных результатов, они получены с использованием современных физических и химических методов, а также технических средств, опубликованы в рецензируемых журналах, обсуждались на многочисленных научно-практических конференциях.

Основные результаты исследований достаточно полно представлены в большом числе публикаций. По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, из них 7 в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи индексируемых в базе данных Web of Science и Scopus. Результаты работы представлялись на трех международных и трех всероссийских научных конференциях.

### **Практическая ценность**

Практическая ценность выполненной диссертантом работы достаточно высока. Результаты работы были апробированы в условиях производства ООО «Перспектива» (г. Барнаул), что отражено в соответствующем акте (Приложение А).

### **Замечания по диссертационной работе в целом**

1. Отсутствует описание технических лигнинов (хвойный, лиственный или их пропорция), показателя влажности образцов лигнина. Как это учитывалось при расчетах?

2. Не объяснено, почему резко уменьшается степень превращения при ацилировании карбоновыми кислотами (особенно пальмитиновой, C16)

сульфатного лигнина при смене сред с трифторуксусной кислоты на серную кислоту–толуол (табл. 3.2 и 3.9 соответственно).

3. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования сульфатного лигнина приводятся (рис. 3.1), а константы скорости отсутствуют, хотя в методической части описание есть.

4. Чем можно объяснить смену знака при определении термодинамических параметров реакции ацилирования карбоновыми кислотами и  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты (табл. 3.3 и 3.7)?

5. Какова закономерность между адсорбцией катионов металлов и энергией активации адсорбции?

6. В ходе обсуждения результатов работы встречаются недостатки в оформлении, опечатки и устаревшие названия веществ.

### **Заключение**

Диссертационная работа Ефрюшина Данила Дементьевича отражает результаты целенаправленной, достаточно хорошо продуманной работы. Большой объем эксперимента выполнен обстоятельно, на высоком научном уровне, с использованием современных физико-химических методов. Достоверность полученных данных не вызывает сомнений. Материалы исследований апробированы и достаточно полно освещены в печати.

Автореферат дает ясное и полное представление об объеме выполненной работы и о содержании диссертации.

Отмеченные выше недостатки не снижают общей высокой оценки диссертационной работы «Ацилирование технических лигнинов карбоновыми кислотами (синтез, свойства, применение)».

Представленная к защите диссертационная работа Ефрюшина Данила Дементьевича соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» и является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные разработки изучения реакции ацилирования технических лигнинов карбоновыми кислотами с целью получения новых продуктов и уменьшения нагрузки на окружающую среду, имеющие существенное значение в области химии и химической переработке растительного сырья.

Диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ефрюшин Данил Дементьевич, после успешной защиты заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины.

Доцент кафедры органической химии  
химического факультета ФГБОУ ВО  
«Алтайский государственный университет»,  
кандидат химических наук, доцент  
e-mail: kib-22@yandex.ru  
телефон: +7-905-926-40-20

*Kaf*  
Игорь Борисович Катраков  
