«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ИХХТ СО РАН,
д.х.н.
_____ Н.В. Чесноков
"__" _____ 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН)

на диссертационную работу 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.

В настоящее время весьма интенсивно ведутся исследования в области переработки растительного сырья и отходов его химической конверсии в востребованные продукты, и активность таких исследований неуклонно растет. В этой области можно отметить проблемы утилизации сульфатного и гидролизного лигнинов, а также задачи создания новых эффективных сорбентов для очистки сточных вод и других отходов. В связи с этим диссертационная работа Д.Д. Ефрюшина, посвященная разработке новых методов получения сорбентов из гидролизного и сульфатного лигнинов, представляется вполне актуальной.

Диссертация построена традиционно и включает введение, четыре главы, выводы и список литературы. Материал изложен на 144 страницах машинописного текста, включая 18 таблиц, 27 рисунков и 140 библиографических ссылок. В двух приложениях даны сведения о реализации результатов проведенного исследования.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, резюмированы основные положения, выносимые на защиту. Характеризуя этот раздел диссертации,

следует отметить исчерпывающую и точную характеристику актуальности, цели, задач, новизны и практической значимости проведенного исследования.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературных данных, посвященных строению лигнинов, их реакционной способности, а также процессам химической модификации лигнинов различными реагентами.

Наиболее важен в литобзоре диссертации раздел, посвященный взаимодействиям лигнинов с различными модификаторами – органическими соединениями. Рассмотрены работы Л.А. Першиной, основательницы школы лесохимиков Барнаула, по фосфорилированию лигнинов для получения пестицидов и бактерицидных препаратов. Отмечены возможности получения антипиренов на основе процессов фосфорилирования компонентов древесины.

Представлены сведения по ацилированию природных лигнинов уксусным ангидридом и системами на его основе, фталевым и малеиновым ангидридами и другими реагентами. Показано, что ацилирующие реагенты взаимодействуют в первую очередь с гидроксильными группами лигнинов с образованием сложноэфирных связей.

В заключение литературного обзора формулируются цель и задачи диссертационной работы. Можно вполне согласиться с резюме этой части обзора – выбранное направление исследований представляется вполне актуальным, при этом основным недостатком опубликованных в литературе работ является малая изученность вопросов, связанных с синтезом и исследованием недорогих сорбентов на основе технических лигнинов, в том числе сульфатных и гидролизных.

Проведенный литературный обзор в целом убедительно демонстрирует актуальность диссертационной работы и подтверждает научную новизну и практическую значимость исследования, результаты которого будут рассмотрены ниже.

Цель и основные задачи диссертационной работы заключаются в исследовании процессов ацилирования гидролизного и сульфатного лигнинов системами карбоновая кислота – тионилхлорид, а также в изучении сорбционных свойств получаемых продуктов, вплоть до уровня опытно-промышленных испытаний.

Во **второй главе** представлены сведения о применяемых в работе методиках синтеза и анализа полученных модифицированных лигнинов. Работа не изобилует современными приборами и методами физико-химических исследований, но твердотельный ЯМР и ИК-спектроскопия в рецензируемом исследовании применены вполне продуктивно. Изложены методики исследования кинетики процессов ацилирования, способы обработки

экспериментальных данных. Описаны использовавшиеся аналитические методики. Следует отметить в качестве несомненного достоинства работы большое количество разнообразных методик определения характеристик синтезированных модифицированных лигнинов: определение первичных, кислых и общих гидроксильных групп в лигнинах, определение адсорбционных характеристик синтезированных продуктов по йоду, метиленовому голубому, фенолу и ионам металлов.

Адекватная и разнообразная техника анализа состава продуктов и измерения кинетических характеристик исследуемых реакций обеспечивают надежность и достоверность экспериментальных результатов.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению результатов ацилирования сульфатного и гидролизного лигнинов и анализу полученных продуктов.

Изучено ацилирование лигнинов двумя ацилирующими системами, различающимися кислотным катализатором ацилирования, серной и трифторуксусной кислотами. Проведено ацилирование модельных соединений, фенола, бензилового, ванилинового спиртов, гваяцилпропанола-2 и дигидрокониферилового спирта системой уксусная кислота-тионилхлорид-серная кислота. Экспериментально установлено, что фенольный гидроксил значительно менее активен в изученном процессе по сравнению со спиртовыми.

Изучено ацилирование сульфатного и гидролизного лигнинов девятью карбоновыми кислотами, от уксусной до стеариновой, в том числе ε–аминокапроновой кислотой. Установлено, что при использовании данных ацилирующих систем можно синтезировать производные лигнинов с практически полным (степень превращения ОН-групп до 0,96) ацилированием гидроксилов лигнина.

Термический анализ технических лигнинов и продуктов их ацилирования в температурном диапазоне 50-400 ^{0}C позволяет сделать вывод о несколько большей термической стабильности исходных лигнинов по сравнению с ацилированными. Диссертант выдвигает предположение о большей возможности влияния конденсационных процессов образования трехмерной сетчатой структуры в исходных лигнинах по сравнению с производными лигнинов, ацилированными уксусной и миристиновой кислотами. При анализе термогравиметрических данных с использованием кинетической модели Бройдо установлено снижение устойчивости лигнинов к термоокислительной деструкции с ростом степени превращения гидроксильных групп в ацильные.

В **четвертой главе** представлены результаты исследований сорбционных свойств ацилированных лигнинов по отношению к катионным красителям, фенолу и катионам таких металлов, как свинец, медь и торий.

Изучены возможности применения ацилированных сульфатных и гидролизных лигнинов в качестве адсорбентов метиленового голубого, фенола и ионов поливалентных металлов. Показано, что ацилирование лигнинов незначительно влияет на адсорбционную емкость полученных продуктов в процессах сорбции метиленового голубого и ионов металлов. Получены и проанализированы закономерности снижения сорбционной активности с увеличением размера и гидрофобности ацильного радикала.

Наиболее важный и сильный результат диссертационной работы, важный как в плане научной новизны, так и практической значимости, заключается в обнаружении огромной адсорбционной емкости полученных ацетилированных производных лигнинов по фенолу, которая в 40-100 раз превышает емкость немодифицированных сульфатного и гидролизного лигнинов.

Ацилированные технические лигнины могут быть использованы в качестве адсорбентов с адсорбционной активностью по фенолу до 4,74 г/г; ионов Pb^{2+} – 0,23 мкг/г; Cu^{2+} – 0,20 мг/г; Th^{4+} – 2,52 мкг/г.

Основной результат, вытекающий из проведенных исследований и соответствующий критерию практической значимости, изложен в **Приложении 1** (Акт о внедрении), в котором показана возможность практического использования полученных адсорбентов на основе ацилированных лигнинов для очистки сточных вод при производстве красок, лаков, строительных смесей.

Таким образом, диссертационная работа Данила Дементьевича Ефрюшина в целом представляет собой профессионально выполненное исследование, актуальность, научная новизна и практическая значимость которого не вызывают сомнений. Тем не менее, при знакомстве с работой возникают определенные замечания.

1. В литературном обзоре отсутствуют сведения о возможностях получения сорбентов путем химической модификации лигнинов.
2. В тексте диссертации, автореферата и выводах не подчеркнут самый сильный результат диссертационной работы: получение сорбентов фенола с сорбционной емкостью, в 40-100 раз превышающей емкость исходных неацилированных лигнинов.
3. С другой стороны, возникает вопрос, существуют ли литературные данные по сорбентам фенола с емкостью порядка 4 г/г.

4. В тексте диссертации отсутствуют сравнения полученных значений сорбционной емкости по катионам металлов с литературными данными.

5. На с. 53 указано, что …для синтезов использовали фракцию с $T_{кип}$ = 72,4 °С. Термин фракция подразумевает диапазон температур.

6. В работе отсутствуют попытки рассчитать энтальпии ацилирования обеих гидроксильных групп, фенольной и спиртовой, для одного и того же соединения. Неясно, алкилируется ли фенольный гидроксил в бифункциональных соединениях, спиртофенолах, например, в ванилиновом спирте.

7. Фразу «сульфатный лигнин – крупнотоннажный отход биохимических производств» следовало бы сопроводить ссылкой и пояснениями, так как обычно он сжигается в цикле регенерации реагентов сульфатной варки древесины.

8. В тексте имеются опечатки и описки. …*не*существенным образом *не* влияет на с. 97, бензиловый спирт вместо пара-гидроксибензилового на с. 98, и др.

Приведенные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации и не снижают положительной оценки проведенного исследования в целом. Основные экспериментальные результаты и сделанные на их основе выводы надежны и достоверны. Диссертационная работа Ефрюшина Данила Дементьевича представляет собой законченное целостное научное исследование и хорошо оформлена.

Диссертантом решена важная научно-техническая задача, имеющая существенное значение для области химической переработки растительного сырья – разработаны новые сорбенты на основе гидролизного и сульфатного лигнинов и методы их получения.

Результаты, полученные автором, могут быть использованы научными организациями, осуществляющими исследования в таких областях, как химическая переработка древесины, химия лигнина, получение углеродсодержащих сорбентов, в частности, в Институте химии и химической технологии СО РАН, Сибирском государственном университете науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, Алтайском государственном университете, Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского и др. Автореферат адекватно отражает содержание выполненной работы, а список опубликованных работ – ее апробацию.

Диссертация «Ацилирование технических лигнинов карбоновыми кислотами (синтез, свойства, применение)» обсуждена на научном семинаре

«Химия природного органического сырья» ИХХТ СО РАН 21 ноября 2017 г., протокол № 16, где было принято заключение о том, что рассмотренная работа полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины, а ее автор, Ефрюшин Данил Дементьевич, заслуживает присвоения искомой степени.

Зав. лаб. комплексной переработки
биомассы ИХХТ СО РАН,
д.х.н., профессор В.Е. Тарабанько

Тарабанько Валерий Евгеньевич,
Доктор химических наук по специальности 05.21.03 - технология и оборудование химической переработки древесины; химия древесины (1999); профессор по специальности «Физическая химия» (2005).
660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/24, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХХТ СО РАН).
E-mail: veta@icct.ru, тел. 8-391-205-19-36
« 6 » декабря 2017 г.