

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Ефремова Владислава Владимировича** на тему: **«Полуразбавленные растворы полианионной целлюлозы и композиции на их основе»**

по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические науки

Диссертация Ефремова В.В. выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений в лаборатории полиэлектролитов и биополимеров Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Работа посвящена установлению закономерностей влияния добавок микробарита (МБ) и бентонита на реологические свойства полуразбавленных водных и водно-солевых растворов полианионной целлюлозы (ПАЦ).

Актуальность избранной темы

В настоящее время большое внимание уделяется созданию буровых растворов для эффективной добычи нефти и газа из скважин. Буровой раствор – это сложная многокомпонентная водно-дисперсная система, используемая для промывки скважин в процессе бурения. Наиболее важным компонентом раствора является полиэлектролит, который может служить как стабилизатором дисперсии, повышая ее агрегативную устойчивость, так и флокулянт, поскольку заряженные полимерные цепи способны не только адсорбироваться на поверхности частицы, но и электростатически связываться с ней. Часто в качестве полимерного компонента буровых растворов используется ПАЦ – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы. Путем введения ПАЦ в буровой раствор можно существенно изменять его вязкость. При этом наиболее эффективно применять ПАЦ для изменения вязкости в режиме полуразбавленного раствора. Помимо полимеров, в состав буровых растворов входят коллоидные дисперсии: структурообразователи (глины, в частности, бентонит) и утяжелители (мел или МБ). Как правило, рецептуры буровых растворов подбираются эмпирически, исходя из условий, характерных для различных месторождений. Поэтому разработка системного

подхода для создания композиций буровых растворов с требуемым комплексом свойств, являющаяся темой диссертационной работы Ефремова В.В., актуальна как с научной, так и практической точек зрения.

Степень обоснованности положений, выносимых на защиту, научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Основные положения, выносимые на защиту, вполне обоснованы и логично отражают этапы проведенных исследований, которые начинаются с изучения взаимодействий между отдельными компонентами бурового раствора. Такие исследования немногочисленны, а взаимодействия водорастворимых полимеров с утяжелителями, в частности с МБ, практически отсутствуют. В зависимости от конкретного месторождения, буровые растворы должны работать в средах с различным содержанием солей. Поэтому исследование влияния солей на реологические свойства и агрегативную устойчивость композиций на основе ПАЦ важно для прогнозирования возможности их применения в различных условиях.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые доказано образование полимер-коллоидных комплексов между ПАЦ и частицами МБ в водной и водно-солевой среде. При этом введение утяжелителя в полуразбавленные растворы короткоцепной низковязкой ПАЦ НВ вело к дополнительному структурированию, что выразилось в увеличении вязкости и модуля упругости композиций по сравнению с исходными растворами полимера. Наоборот, добавки МБ в растворы длинноцепной высоковязкой ПАЦ ВВ вели к образованию агрегативно неустойчивых систем. Также впервые установлено различное влияние концентрации ПАЦ и содержания коллоидных частиц бентонита на реологические характеристики композиций ПАЦ – бентонит.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы обусловлена тем, что впервые установлено и систематически исследовано образование комплексов ПАЦ с коллоидными частицами МБ. Показано, что, в зависимости от длины цепи

полимера, возможно формирование комплексов двух типов: компенсационного с короткоцепной ПАЦ НВ, и ламеллярного с длинноцепной ПАЦ ВВ. Полученные результаты являются важным экспериментальным подтверждением теории взаимодействия «полимер – частица».

Практическая значимость работы состоит в выявлении принципиально новых взаимодействий между компонентами буровых растворов, что позволило сформулировать ряд рекомендаций, полезных для практики.

Достоверность полученных в работе результатов обусловлена комплексным использованием физико-химических методов исследования, их взаимной согласованностью, а также согласованностью с имеющимися литературными данными.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), а также 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (154 наименования). Работа изложена на 114 страницах, содержит 33 рисунка, 6 схем, 3 таблицы.

Во **введении** работы, обоснована актуальность научного направления, степень ее разработанности, указаны цель и задачи диссертационной работы, практическая и теоретическая значимость и новизна полученных результатов, представлена методология диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

Глава 1 представляет литературный обзор, в котором приведены данные о свойствах и применении карбоксиметилцеллюлозы, а также особенностях ПАЦ. Рассмотрено теоретическое описание концентрационных режимов растворов полиэлектролитов и влияние концентрационного режима на их свойства и свойства полиэлектролитных комплексов. На основании литературных данных сделан выбор объектов исследования и сформулированы цель и задачи исследования.

Глава 2 содержит характеристики исходных веществ и способы их очистки, методики приготовления растворов полимеров и композиций, описание использованных в работе физико-химических методов исследования. В качестве минеральных наполнителей были использованы микробарит (МБ) и бентонит. Средневесовые молекулярные массы ПАЦ составили 76 000 г/моль для низкоцепного и 665 000 г/моль для длинноцепного полимера. Комплексное использование методов вискозиметрии, светорассеяния, рентгеноструктурного анализа, термического анализа и др. позволило автору всесторонне исследовать процессы структурообразования в полимерных многокомпонентных водных растворах.

В **главе 3** представлены полученные результаты исследований и их обсуждение. Эта глава является основной и состоит из трех частей.

В первой части анализируются концентрационные режимы растворов ПАЦ как в бессолевой, так и в водно-солевой среде, а также приводятся результаты исследования модельной системы на основе гибкоцепных полиэлектролитов. Установлено, для того чтобы образец ПАЦ как в водной, так и в водно-солевой среде находился в режиме полуразбавленного растворов с зацеплениями, концентрация должна быть выше 1.5% для короткоцепной или низковязкой ПАЦ НВ и выше 0.33% для высоковязкой ПАЦ ВВ.

Предварительное исследование, проведенное на примере модельной системы (полиакриловая кислота – полистиролсульфонат натрия), показало, что условием структурирования полимерных систем в растворе с появлением вязкоупругих свойств является концентрация полимера, превышающая

концентрацию образования сетки зацеплений. Поэтому для использованных в работе образцов ПАЦ – низковязкой (ПАЦ НВ) и высоковязкой (ПАЦ ВВ) были определены границы концентрационных режимов в водной и водно-солевой средах, и исследование композиций было проведено в режиме полуразбавленных растворов с образованием сетки зацеплений.

Во второй части работы обсуждаются свойства композиций ПАЦ – МБ. С помощью реологических методов и динамического светорассеяния установлено, что композиции на основе МБ и ПАЦ НВ представляют собой структурированные системы с повышенной вязкостью, что обусловлено встраиванием частиц МБ в сетку зацеплений ПАЦ. Композиции же на основе ПАЦ ВВ характеризуются ухудшением вязкоупругих свойств из-за образования полимер-коллоидных комплексов. Показано, что реологические характеристики композиций ПАЦ НВ – МБ постоянны в течение как минимум суток после приготовления, при этом присутствие низкомолекулярной соли не влияет на агрегативную и седиментационную устойчивость смесей. При более длительном хранении вязкость и модуль упругости композиций уменьшаются в связи с выделением осадка и достигают равновесных значений в течение 10 – 15 суток.

В третьей части работы рассматриваются свойства композиции ПАЦ – бентонит. Установлено, что добавление бентонита к полуразбавленным растворам ПАЦ НВ и ПАЦ ВВ приводит к дополнительному структурированию, что проявляется в значительном росте вязкости (в 5 раз для ПАЦ НВ и в 100 раз для ПАЦ ВВ при содержании бентонита 6 масс. %). Именно ПАЦ ВВ и бентонит являются наиболее эффективными структурообразователями в исследованных системах. Показано, что получение композиций с заданными реологическими свойствами можно осуществить как за счет варьирования содержания бентонита (1 – 6 масс. %), так и путем изменения концентрации целлюлозы (0.1 – 3 масс. %).

Содержание оппонируемой диссертации: «Полуразбавленные растворы полианионной целлюлозы и композиции на их основе» соответствует

специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а именно следующим ее направлениям: 7. «Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов» и 9. «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники». Диссертация В.В. Ефремова является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей научно-обоснованные результаты.

Критические замечания и вопросы

1. Глава 1 (лит. обзор) перегружена сведениями о КМЦ в текстильной, пищевой и других отраслях народного хозяйства (74 ссылки из 154 в списке литературы). Было бы лучше в обзоре большее внимание уделить составу буровых растворов и использованию физико-химических методов для изучения их строения и свойств.
2. Термин «комплексный подход» (стр. 9) в изучении строения и свойств буровых растворов подразумевает широкий спектр используемых физико-химических методов исследования. Преимущественное использование в диссертации реологических методов не позволяет употреблять этот термин. Следовало бы в работе применять другие методы упругого светорассеяния (нефелометрия, турбидиметрия и др.) для изучения крупных частиц (1 мкм и более) в мутных буровых растворах, поскольку метод ДРС дает информацию о мелких наноразмерных частицах в разбавленных растворах, а статическое светорассеяние для этих целей в работе не использовано. Также не хватает морфологических исследований (электронная микроскопия) и др. методов.
3. В главе 2 лучше было бы сначала рассказать о методе и экспериментальных установках, а потом привести полученные данные для каждого из методов (рис. 1 – рис. 4). Под рис. 3 и 4 должна быть подпись «Зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния под большими

- углами...», а не «Рентгеновская диаграмма...». Аналогично для рис. 1, на котором представлены «Кривые потери массы, полученные методом ТГА для...», а не «Результаты ТГА...». Также на рис. 9 для статического рассеяния и рис. 29 для ДРС.
4. Рис. 8, 11 – 15, схема 6: обозначения должны быть сделаны на русском языке; кривые на рис. 10, 14, 24 – 33 лучше пронумеровать, а обозначения перенести в подпись к рисунку.
 5. Как были получены фото растворов ПАЦ-МБ (рис. 18)? В методике (глава 2) сведения отсутствуют.
 6. В табл. 1 – 3 ошибки представлены неверно: например, вместо 2.98 ± 0.23 нужно писать 3.0 ± 0.2 ; вместо $4.83 \pm 0.16 \rightarrow 4.8 \pm 0.2$ и т.д.
 7. Использование полимеров в буровых растворах – дорогое удовольствие (1 кг ПАЦ ~ 200 руб/кг) и нельзя ли обойтись в качестве загустителя глиной (бентонит)?
 8. Испытывали ли разработанные автором рецептуры буровых растворов в полевых условиях (на конкретном месторождении), поскольку в данном случае «полевые испытания – критерий истины»?
 9. В диссертации имеются грамматические ошибки опечатки. Только в начале диссертации (стр. 3): опечатка «впоследние годы» надо писать отдельно; «все более широко» просто писать «широко»; «концентрационный режим раствора» - слово режим требует добавить слово «получения» - «концентрационный режим получения раствора». На стр. 49 (рис. 9) «отклонение графика от линейности» - не графика, а зависимости и др.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения

о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ефремов Владислав Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:
доктор химических наук,
профессор, заслуженный работник высшей школы РФ,
заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Тверской
государственный университет»

Пахомов Павел Михайлович
10 октября 2023 г.

Контактные данные:

Тел. +7 _____, E-mail: Pakhomov.PM@tversu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения
(химические науки)

Адрес места работы:

170100, Тверская область, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33.

Тел. +7 (4822) 34-24-52, <http://university.tversu.ru/>, e-mail: rector@tversu.ru

Подпись заведующего кафедрой, проф. П.М. Пахомова заверяю:

Проректор по НИД ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

А.В. Зиновьев



10.10.2023.