

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию 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)

Диссертационная работа посвящена исследованию полимер-коллоидных систем на основе полимера природного происхождения – натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (так называемой полианионной целлюлозы). Исследование такого полимера природного происхождения имеет важнейшее значение. Это полисахарид, который является биоразлагаемым, что безусловно важно в эпоху повышенного внимания к антропогенному воздействию на окружающую среду. Источники целлюлозы дешевы по причине их широкой распространенности, а также в связи с тем, что они могут являться отходами производства. В качестве второго компонента полимер-коллоидных систем выбраны бентонит и микробарит, используемые вместе с полианионной целлюлозой в составе буровых растворов в качестве структурообразователя и утяжелителя, соответственно. Таким образом, исследование модельных систем полианионная целлюлоза – бентонит и полианионная целлюлоза – микробарит позволяет не только выявить фундаментальные закономерности влияния коллоидных частиц разного типа на свойства растворов полианионной целлюлозы, но и может помочь более осознанно регулировать состав буровых растворов для нефтедобычи. Таким образом, тема диссертационной работы является безусловно **актуальной**.

Следует отметить, что ранее считалось, что утяжелитель (микробарит) не оказывает влияния на реологические свойства буровых растворов и служит лишь для повышения удельного веса системы. В диссертационной работе

Ефремова В.В. впервые обнаружено, что микробалит не является инертным наполнителем. Он образует полимер-коллоидные комплексы с полианионной целлюлозой, и это влияет как на фазовое поведение, так и на реологические свойства системы, причем характер влияния существенным образом зависит от степени полимеризации полианионной целлюлозы. Таким образом, тема диссертационной работы, несомненно, отличается и **новизной**.

Диссертация Ефремова В.В. построена по типичной схеме и включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, заключение, список сокращений и обозначений и список цитируемой литературы. Работа изложена на 114 страницах и включает 154 ссылки на использованные источники литературы.

Введение диссертации содержит обоснование актуальности и научной новизны, в нем описана степень разработанности и возможное теоретическое и практическое применение исследуемых систем, сформулированы цели и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор содержит три логические части, две из которых посвящены карбоксиметилцеллюлозе, а одна – концентрационным режимам растворов полиэлектролитов.

Экспериментальная часть посвящена описанию исходных материалов и их характеристик, методик получения образцов суспензий, методов исследования. Было использовано восемь комплементарных методов. Они определяют современный уровень проведенных исследований и достоверность полученных результатов работы.

Глава «Результаты и обсуждение» логически разбита на три части. Первая часть посвящена исследованию растворов карбоксиметилцеллюлозы без наполнителей. Автором выявлены концентрационные режимы растворов полианионной целлюлозы в воде и в водно-солевых растворах. В дальнейшем исследования проводились в основном в полуразбавленных растворах с зацеплениями. Вторая часть этой главы посвящена исследованию суспензий

микробарита в растворах полианионной целлюлозы. Третья часть посвящена исследованию суспензий бентонита в растворах полианионной целлюлозы.

Полученные автором основные результаты состоят в следующем:

- Впервые обнаружено образование полимер-коллоидных комплексов полианионной целлюлозы с нанокристаллами микробарита.
- Показано, что молярная масса M полимера оказывает существенное влияние на поведение системы «полианионная целлюлоза – микробарит». Добавление микробарита к раствору низковязкой целлюлозы ($M = 76\ 000$ г/моль) приводит к повышению вязкости и модуля упругости, в то время как добавление микробарита к раствору высоковязкой целлюлозы ($M = 665\ 000$ г/моль) вызывает уменьшение вязкости и выпадение осадка. Повышение вязкости объяснили встраиванием наночастиц в сетку переплетенных полимерных цепей. Падение вязкости объяснили тем, что длинные полимерные цепи могут связывать несколько наночастиц, вызывая их седиментацию.
- Показано, что добавление бентонита к полуразбавленным растворам полианионной целлюлозы вызывает значительное повышение вязкости, а также появление плато на частотных зависимостях модуля упругости независимо от молярной массы использованного полимера.

Все эти результаты важны как для фундаментального понимания процессов, происходящих в полуразбавленных растворах полиэлектролитов в результате добавления наночастиц различного типа, так и для практического использования таких систем, например, в нефтедобыче.

В то же время при общей положительной оценке работы стоит сделать несколько замечаний.

- 1) Основная часть диссертации посвящена суспензиям наночастиц (микробарита и бентонита) в растворах полианионной целлюлозы. В то же время в литературном обзоре описаны лишь свойства и применение одного из компонентов этой системы (полимера), остальные компоненты остались без внимания. Также стоило бы описать

закономерности поведения исследованных суспензий наночастиц в полимерных растворах.

- 2) Автор использовал большое количество экспериментальных методов для изучения исследованных систем. В то же время некоторые из них в экспериментальной части описаны очень конспективно. Например, при описании ротационной вискозиметрии следовало бы указать характеристики ячейки, в которой проводились измерения.
- 3) На основании данных различных методов автор делает вывод об адсорбции полимера на поверхности наночастиц (микробарита и бентонита). В то же время среднее количество полимера, адсорбированного на наночастицах определено не было, а это могло бы дать важную дополнительную информацию о поведении системы.
- 4) В случае высоковязкой целлюлозы, насколько я понимаю, реологические измерения проводились с использованием надосадочной жидкости. Следовало бы указать состав этой жидкости с учетом количества полимера и наночастиц, выпавших в осадок.
- 5) Одной из сильнейших сторон работы является исследование компонентов реальной системы, используемой в качестве бурового раствора. В конце работы автор сравнивает кривые течения настоящего бурового раствора и исследованных модельных систем и предполагает, что разумный подбор компонентов позволит исключить из состава бурового раствора дорогостоящий ксантан, оставив только один полимерный компонент – полианионную целлюлозу. Однако сравнение проводится только по одному параметру – наибольшей ньютоновской вязкости. Если было бы проведено сравнение и по другим реологическим характеристикам, важным для буровых растворов (например, вязкости при определенной скорости сдвига), то это бы сильно обогатило работу.
- 6) Смущает некоторое количество опечаток, особенно тех, которые мешают пониманию сути работы. Например, на стр.4 автореферата

написано: «Впервые установлено, что введение микробарита в полуразбавленные растворы *короткоцепной* полианионной целлюлозы приводит к дополнительному структурированию, что выражается в увеличении вязкости и модуля упругости В противоположность этому, добавки микробарита в растворы *короткоцепной* полианионной целлюлозы ведут к образованию агрегативно неустойчивых систем». Во втором случае, по-видимому, имелась в виду не короткоцепная, а длинноцепная полианионная целлюлоза.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационной работы, и в целом она производит благоприятное впечатление.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на современном уровне как исследования, так и обсуждения полученных результатов. **Достоверность результатов и выводов** обеспечивается широким набором методов исследования, результаты которых взаимно согласованы, а также их публикацией в рецензируемых российских и международных журналах. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах из перечня ВАК и 5 тезисов конференций. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

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 именно следующему ее направлению «7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов», 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 искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики полимеров и кристаллов
физического факультета Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова»,
Филиппова Ольга Евгеньевна

« 24 » октября 2023 г.

Контактные данные:

Тел.: + _____

E-mail: phil@polly.phys.msu.ru

Адрес места работы:

119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, корп.2

Тел.: +7(495)939-1464

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена докторская диссертация:

01.04.19 – Физика полимеров

Подпись сотрудника д.ф.-м.н. Филипповой О.Е. удостоверяю:

И.о. декана физического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
доктор физико-математических наук,
профессор

Белокуров В.В.

« 24 » октября 2023 г.

