

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

Актуальность избранной темы

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) находит широкое применение в самых разных областях человеческой деятельности от строительства до медицинских изделий и фармации. Одним из наиболее важных практических применений является ее использование в качестве основы буровых растворов, представляющих собой весьма сложные коллоидные системы, содержащие, помимо воды и полимера, утяжелители, реологические модификаторы и др. Именно этому применению высокозамещенной карбоксиметилцеллюлозы и посвящена диссертация В.В. Ефремова. Карбоксиметилцеллюлоза является полианионом, поэтому свойства ее растворов должны быть весьма чувствительны к присутствию электролитов. Сложность взаимодействий между компонентами бурового раствора и веществ, которые попадают в него в процессе эксплуатации, обуславливают тот факт, что композиции буровых растворов до сих пор разрабатываются, в основном, эмпирически. Поэтому работа В.В. Ефремова, целью которой является, по сути, исследование взаимодействий между высокозамещенной карбоксиметилцеллюлозой и другими компонентами буровых растворов в бессолевой и солевой среде в интервале концентраций карбоксиметилцеллюлозы, являющемся наиболее интересным с практической точки зрения, безусловно, является весьма актуальной. Решение этой задачи будет способствовать развитию системного подхода к созданию композиций буровых растворов с заданными свойствами. Кроме того, следует отметить практическую значимость работы, вносящей существенный вклад в решение проблему импортозамещения в области промышленной химии в текущей экономической ситуации.

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

Положения, выносимые на защиту, вполне обоснованы и отражают основные этапы проведенных исследований. Автором были использованы современные надежные методы исследований, которые создают уверенность в достоверности полученных материалов.

Новизна

Новизна данной работы состоит в том, что в рассмотрение были приняты взаимодействия между полимерным полиэлектролитом и утяжелителем раствора, обычно рассматриваемым как инертный компонент. Показано образование полимер-коллоидного комплекса между ними, что определяет специфические реологические свойства такого раствора.

Диссертация 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** сформулированы задачи работы, их актуальность, практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В **литературном обзоре** представлена информация о получении и особенностях применения карбоксиметилцеллюлозы в различных областях — в текстильной промышленности, пищевой промышленности, очистке сточных вод, в биологии и медицине. К сожалению, в последнем случае автор, по сути, ограничивается применением КМЦ в гидрогелях для 3D-печати и некоторых системах контролируемой доставки лекарственных веществ. В то же время вне зоны внимания автора остались важные области применения КМЦ в качестве связующих и покрытий для таблеток, супердезинтегрантов для таблеток и капсул, сорбирующего компонента гидроколлоидных раневых повязок, сорбента в гигиенических средствах.

Следующий раздел обзора литературы представляет данные о получении и применении в буровых растворах полианионной целлюлозы (ПАЦ) — КМЦ с высокой степенью замещения.

Заключительный раздел обзора литературы содержит анализ существующих воззрений на структуру растворов полимеров в зависимости от их концентрации, и, в частности, растворов полиэлектролитов. Следует отметить, что в основном здесь рассматриваются гибкоцепные полимеры. Возможно, с учетом темы данной работы, следовало бы уделить большее внимание особенностям структуры и поведения растворов жесткоцепных полимеров и, в частности, полиэлектролитов.

Вторая глава диссертации содержит описание объектов и методов исследования. В целом, описание является достаточно емким и подробным, за исключением метода лазерного микроэлектрофореза, для которого автор ограничивается упоминанием, что эксперименты проходили «по стандартной методике, предложенной производителем». Несколько непонятно, почему авторы использовали 2 марки бентонитов, как кажется, весьма мало отличающиеся по своим свойствам. При исследованиях реологических характеристик объектов в осциллирующем режиме использовали амплитуду деформации 0,002. Как правило, выбор амплитуды проводится на основе предварительных экспериментов по оценке амплитудной зависимости компонент комплексного модуля с тем, чтобы выбранное значение попадало в область линейной вязкоупругости. В противном случае интерпретация результатов реологических измерений сильно затрудняется. Остается непонятным, были ли проведены соответствующие предварительные эксперименты.

Глава 3 диссертационной работы содержит описание полученных результатов и их обсуждение. Первый раздел этой главы посвящен вопросам определения пределов характерных концентрационных областей растворов полиэлектролитов. С помощью простого метода капиллярной вискозиметрии автору удалось выявить на концентрационной кривой удельной вязкости

значения, соответствующие концентрации кроссовера, концентрации формирования сетки зацеплений и точке экранирования электростатических взаимодействий как для бессолевого раствора ПАЦ, так и для растворов, содержащих NaCl. Для получения структурированных систем с регулируемыми реологическими свойствами автор посчитал нужным определить, достаточно ли соблюдения условия превышения концентрации раствора точки формирования сетки зацеплений. Для решения этой задачи им был предложен метод динамического светорассеяния, который, однако, оказалось затруднительно применить для достаточно концентрированных растворов ПАЦ. Поэтому было принято решение использовать модельные системы на основе полиакриловой кислоты и полистиролсульфоната натрия. Было показано, что, начиная с определенной концентрации полиакриловой кислоты т. н. «средней» моды времен релаксации амплитуды светорассеивания, которая связывается с появлением вязкоупругости в системе, причем эта концентрация имеет величину несколько выше, чем точка формирования сетки зацеплений, определенная вискозиметрическим методом.

Далее автором рассмотрены композиции ПАЦ — микробарит. Отмечено, что частицы микробарита в водной среде имеют отрицательный заряд. Трудно согласиться с высказанным в диссертации предположением о том, что этот заряд связан с адсорбцией на поверхности частиц микробарита гидроксид-анионов, оно плохо согласуется с известным правилом Фаянса — Панета. Естественнее связать его происхождение с поверхностной диссоциацией сульфата бария и лучшей сольватацией ионов бария по сравнению с сульфат-анионами. В присутствии ПАЦ заряд частиц микробарита, сохраняя отрицательный знак, увеличивается по модулю, из чего делается вывод, что несмотря на одноименные заряды частиц микробарита и макромолекул ПАЦ, происходит адсорбция последних на поверхности частиц микробарита с образованием полимер-коллоидного комплекса. Однако можно предположить и иной механизм возрастания заряда на поверхности частиц микробарита. Полианионы ПАЦ могут связывать

катионы Ba^{2+} , сдвигая равновесие поверхностной диссоциации в сторону более глубокого прохождения процесса. Следует также отметить, что в данной работе использовался неочищенный микробарит, и нельзя исключить действия примесей в нем.

Автором обнаружено снижение вязкости и разрушение структуры раствора высоковязкой ПАЦ при введении микробарита, причем увеличение доли МБ в системе приводит к закономерному снижению наибольшей ньютоновской вязкости. Полученные результаты могут объясняться частичным связыванием ПАЦ частицами микробарита с образованием нерастворимого полимер-коллоидного комплекса. Отметим, с другой стороны, что снижение вязкости растворов КМЦ при введении двухвалентных ионов известно.

Иная картина наблюдается при введении микробарита в растворы низкомолекулярной ПАЦ: здесь происходит существенное повышение вязкости раствора, причем раствор отличается хорошей седиментационной устойчивостью. Это должно свидетельствовать о наличии выраженного предела текучести в системе. Отсутствие предела текучести на представленных в работе кривых течения, вероятно, связано с тем, что не были исследованы области низких напряжений сдвига. Кроме того, можно было бы ожидать выраженного проявления тиксотропии для данной системы.

Получаемые автором частотные зависимости модулей накопления и потерь выражены относительно слабо (слабее, чем для максвелловской жидкости), в ряде случаев имеют низкочастотное плато, а модуль накопления систем, содержащих микробарит, сопоставим с модулем потерь, что указывает на определенную гелеподобность этих систем, способствующую седиментационной устойчивости.

Несмотря на значительную седиментационную устойчивость систем ПАЦ — микробарит, через несколько суток наблюдается образование осадка в них, причем вязкость оставшегося раствора существенно ниже исходного раствора ПАЦ, использованного для получения системы. Этот факт автор

объясняет переходом части ПАЦ и рассматривает как дополнительное доказательство формирования полимер-коллоидного комплекса.

В отличие от композиций ПАЦ — микробарит, системы ПАЦ — бентонит оказались седиментационно устойчивыми в течение существенно более длительного времени. Как и в системе ПАЦ — микробарит, здесь на кривых течения не отмечено появления предела текучести, хотя они в существенной степени неньютоновские. Частицы бентонита в целом заряжены отрицательно, при добавлении ПАЦ, как и в случае с микробаритом отмечается рост модуля заряда с сохранением его знака, что является подтверждением формирования полимер-коллоидного комплекса, имеющего не электростатическую, а адсорбционную природу. Интересен тот факт, что по данным ДРС размеры частиц бентонита уменьшаются в 2 раза при введении низкомолекулярной ПАЦ. Композиции с бентонитом характеризуются еще более слабо выраженной частотной зависимостью компонент комплексного модуля, что говорит об их гелеподобном состоянии, что, вероятно, и обеспечивает длительную седиментационную стабильность.

Критические замечания и вопросы

1) Не вполне ясно, почему для определения концентрации растворов, с которой проявляются вязкоупругие свойства, нельзя было использовать реометрию в осциллирующем режиме, наблюдая за тем, при каких концентрациях будут определяться значимые величины модуля накопления.

2) Соответствовало ли увеличение вязкости при введении наполнителей (микробарита, бентонита) в растворы ПАЦ закону Эйнштейна для вязкости суспензий?

3) Автор говорит о способности цепи высокомолекулярной ПАЦ обвиваться вокруг частицы микробарита, исходя из ее контурной длины. Однако ПАЦ является весьма жесткоцепным полимером. Остаются ли справедливы эти рассуждения, если принять во внимание жесткость полимера?

4) Одним из доказательств формирования полимер-коллоидного комплекса авторы считают формирование осадка, включающего ПАЦ, после утраты системами ПАЦ — микробарит седиментационной устойчивости, а также снижение вязкости оставшегося раствора ПАЦ по сравнению с исходным. Однако наблюдение проводится в течение 2 недель. При этом известно, что вязкость растворов КМЦ может снижаться в результате микробиологической деструкции. Определялся ли состав образующегося осадка?

5) Трудно согласиться с тем, что процесс утраты седиментационной устойчивости системы ПАЦ НВ — микробарит автор называет фазовым разделением (разд. 3.2.5).

6) При изучении реологических характеристик растворов не было достаточного внимания уделено исследованию их тиксотропности, важной с практической точки зрения для буровых растворов.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Владислава Владимировича Ефремова является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей научно-обоснованные результаты.

Соответствие материала диссертации специальности

Материал диссертации 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»;

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 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:

кандидат химических наук,
заведующий лабораторий полимерных композитов и адгезивов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.
Топчиева Российской академии наук

Антонов Сергей Вячеславович

20.10.2023

Контактные данные:

тел.: +7 _____, e-mail: antonov@ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 29

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии
наук, Лаборатория полимерных композитов и адгезивов

Тел.: 8(495)6475927, доб. 265; e-mail: antonov@ips.ac.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им.

А.В.Топчиева Российской академии наук С.В. Антонова

Заместитель директора ИНХС РАН, д.х.н

М.В. Бермешев