

ОТЗЫВ

официального оппонента Кейбал Натальи Александровны, доктора технических наук, доцента, заведующего кафедрой «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» на диссертационную работу Хо Хак Нгок «Эластомерные водонефтенабухающие композиции, наполненные натрий-карбоксиметилцеллюлозой и наноцеллюлозой», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

Актуальность темы диссертации. В настоящее время в технологиях нефтедобычи находят все большее применение методы разобщения пластов, ограничения межпластовых перетоков, крепления скважин с помощью пакеров из водонефтенабухающих резин (ВНР). В таких устройствах уплотнительный элемент изготовлен из резины, способной увеличиваться в объеме вследствие набухания в определенных жидкостях (в воде или в нефти). Одним из важных элементов данной отрасли являются гидроизоляционные полимерные материалы, созданию которых посвящена работа Хо Хак Нгок. Водонефтенабухающие резины получают смешением суперабсорбирующего полимера (САП) с гидрофобным каучуком и другими ингредиентами с последующей вулканизацией. ВНР позволяют ускорять, упрощать и удешевлять монтажные работы, продлевать срок эксплуатации узлов механизмов. Для материалов этого типа необходимо прогнозировать время и степень их набухания, а также необходимо обеспечить требуемый уровень физико-механических и эксплуатационных свойств. Основная проблема ВНР заключается в том, что САП плохо диспергируется в гидрофобной резине, поэтому он может легко выделяться из резиновой матрицы, что приводит к снижению способности к набуханию, ухудшению физико-механических свойств и уменьшению длительности эксплуатации. Таким образом, разработка ВНР с удовлетворительным уровнем физико-механических свойств,

высокой степенью набухания, низкой степенью вымывания гидрофильного полимера и пригодностью к повторному использованию является актуальным исследованием.

Анализ содержания работы и ее завершенности. Диссертационная работа изложена на 148 страницах, состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (185 наименований) и приложения. Работа построена логично и оформлена в соответствии с требованиями нормативных документов.

Во введении приводятся данные об актуальности и степени разработанности темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость, а также сведения по апробации работы на российских и международных научных конференциях и в статьях по теме диссертации.

В литературном обзоре (глава первая) проведен анализ современного состояния проблемы гидроизоляции зданий и сооружений. Рассмотрены принципы создания эластомерных композиций, способных набухать в воде и нефти. Представлены разработки российских и иностранных ученых, посвященные созданию и изучению свойств компонентов, обеспечивающих необходимый комплекс эксплуатационных свойств водонабухающих эластомерных материалов, таких как: карбоксиметилцеллюлоза, полиакриламид, сополимеры на основе акриламида и др.

Во второй главе представлены характеристики объектов исследования (компонентов, применяемых в рецептуростроении эластомерных водонабухающих материалов, каучуков, наполнителей, водонабухающих и технологических добавок, обеспечивающих необходимый комплекс свойств, компонентов вулканизирующей группы).

Третья глава содержит результаты исследований по разработке водонефтенабухающих эластомерных материалов и исследованию их свойств. На первом этапе работы проведены исследования по получению наноцеллюлозы (НЦ) из бамбука и изучению ее свойств. Определены оптимальные условия кислотного гидролиза отбеленной целлюлозы ($\tau = 3$ ч, $T = 150$ °С, количество $H_2O_2 = 3$ %, $H_2SO_4 = 0,75$ % от массы отбеленной целлюлозы) с целью получения наноцеллюлозы с поперечным диаметром в диапазоне $20 \div 100$ нм.

Второй этап исследований посвящен жидкофазной модификации латекса натурального каучука дисперсией наноцеллюлозы. Модифицирование натурального каучука наноцеллюлозой в количестве 2-3 % мас. позволяет увеличить условную прочность при растяжении вулканизатов на 13%. По результатам анализа сканирующей электронной микроскопии частицы НЦ равномерно диспергируются в матрице НК без существенной агломерации.

На следующем этапе работы проведены исследования по разработке водонефтенабухающих эластомерных материалов методом твердофазного и жидкофазного совмещения и сравнение свойств полученных ВНР. ВНР на основе натурального каучука и Na-КМЦ, полученные по твердофазному методу, характеризуются невысокой степенью набухания и значительной степенью вымывания гидрофильного полимера из ВНР. ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученных в жидкой фазе, имеют высокую степень первичного и повторного набухания в дистиллированной воде, низкую степень вымывания набухающего полимера из ВНР и необходимый уровень физико-механических свойств. Максимальная степень набухания ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ (50/50 % мас.), полученной жидкофазным совмещением, в дистиллированной, пластовой воде и нефти составляет 760 % мас., 523 % мас. и 62 % мас. соответственно.

Введение наноцеллюлозы в количестве 2,0 % мас. в состав резиновой смеси позволяет повысить условную прочность при растяжении вулканизатов на 30 % (до набухания); на 28 % и 73 % после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти соответственно, по сравнению с образцом, не содержащим НЦ. В ВНР на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ, полученной методом жидкофазного совмещения, частицы Na-КМЦ и наноцеллюлозы равномерно диспергируются в резиновой матрице.

Разработанная ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ (50/48/2 % мас.), полученной методом жидкофазного совмещения, обладает хорошей способностью к объемному набуханию в пластовой воде (495 % об.) при температуре 80 °С и длительном времени экспозиции (45 суток), при этом разрушение образца не происходит.

Создание многослойных водонепроницаемых резин на основе комбинации натурального каучука и хлоропренового каучука позволяет регулировать скорость и время набухания, а также сохранить на достаточном уровне физико-механические свойства после экспозиции в дистиллированной воде, пластовой воде и в нефти. По сравнению с импортной ВНР "KRAIBURG" условная прочность при растяжении разработанной автором двухслойной ВНР выше: на 75% до набухания; на 305% после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде; на 293% после 7 суток экспозиции в нефти.

В заключении работы приведены выводы, обобщающие полученные результаты. В приложении представлен акт промышленной апробации, подтверждающий практический результат работы.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиям ВАК, её содержание соответствует специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Научная новизна результатов исследования заключается в том, что автором с использованием метода рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено, что жидкофазный способ введения наноцеллюлозы в натуральный каучук способствует ее эксфолиации и равномерному распределению в каучуковой матрице, что приводит к получению вулканизатов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Разработан подход к созданию водонепроницаемых резин методом жидкофазного совмещения с равномерным распределением водопоглощающего компонента в эластомерной матрице и снижению его вымывания в процессе эксплуатации.

Практическая значимость результатов исследования состоит в разработке технических решений по получению ВНР с регулируемыми свойствами, что позволило расширить область их применения.

Разработаны двухслойные ВНР на основе резиновой смеси из хлоропренового каучука и резиновой смеси на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, которые обладают необходимой степенью

набухания в различных средах и сохраняют физико-механические свойства до и после набухания на необходимом уровне.

Результаты испытания водонефтенабухающих резин на основе смесей натурального каучука, натрий-карбоксиметилцеллюлозы и наноцеллюлозы, подготовленные в соответствии с разработанными рецептурами, в ЦЗЛ АО «КВАРТ» показали, что они удовлетворяют нормативным требованиям.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов, полученных в работе, подтверждается использованием комплекса независимых взаимодополняющих современных экспериментальных методов исследования, большим объемом экспериментальных данных, согласованностью теоретических подходов с результатами практических экспериментов.

Публикации по теме диссертации. По теме диссертационной работы опубликовано 8 работ, среди которых 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья включена в базу данных Scopus, 3 публикации в сборниках и материалах конференций. Публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. В работе диссертант неоднократно пишет о более высокой степени вторичного набухания образцов водонефтенабухающих резин на основе НК/Na-КМЦ, однако не объясняет причину данного явления. Автором установлена существенная степень вымывания ингредиентов после первичного набухания - количественное содержание набухающего компонента значительно снижается (степень вымывания достигает 43%!), что логично должно привести к снижению степени набухания. Однако этого не происходит. Не совсем понятно, почему с увеличением содержания в ВНР количества Na-КМЦ степень вымывания данного ингредиента снижается (табл. 3.7)?

2. Изменяется ли механизм процесса набухания вследствие того, что большая часть частиц Na-КМЦ растворяется (как указано в диссертации на стр. 99) в случае жидкофазного совмещения компонентов ВНР?

3. Из работы не ясно, почему введение НЦ в состав ВНР на основе НК/Na-КМЦ ведет к снижению набухающей способности материала, тем более что в диссертации на стр. 87-88 и рис.3.18 автор четко говорит о гидрофильности наноцеллюлозы и ее способности улучшать набухание резин?

4. Одной из задач работы диссертант определяет разработку ВНР с регулируемой скоростью набухания. В качестве одного из выводов по работе указано, что применение многослойной водонефтенабухающей резины позволяет регулировать скорость и время набухания, однако в диссертации данный «эффект» подробно не описывается. В частности, что именно влияет на процесс регулирования? Соотношение толщин слоев ВНР, исходные набухающие свойства каждого слоя и т.д.?

5. На рис. 3.19 диссертации и рис.9 автореферата, вероятно автором допущена опечатка, т.к. название образца 1 и образца 3 полностью идентичны.

6. Очень жаль, что диссертантом не получен патент по результатам работы. Это бы усилило приоритетность результатов исследования.

Сделанные замечания не снижают научную ценность работы, достоверность основных результатов и защищаемых выводов диссертационной работы.

Заключение. Диссертационная работа Хо Хак Нгок на тему «Эластомерные водонефтенабухающие композиции, наполненные натрий-карбоксиметилцеллюлозой и наноцеллюлозой» соответствует п.1 и п.2. паспорта научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.


Диссертация Хо Хак Нгок является завершенной научно-квалификационной работой, в которой предложены оригинальные решения важных научно-технических задач, связанных с обеспечением необходимой степени диспергирования водонабухающих компонентов в эластомерной матрице, разработаны составы и технологические приёмы получения гидроизоляционных материалов.

Учитывая актуальность, объем исследований, научную новизну и практическую значимость, считаю, что диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. No 842 (в текущей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученых степеней, а ее автор Хо Хак Нгок

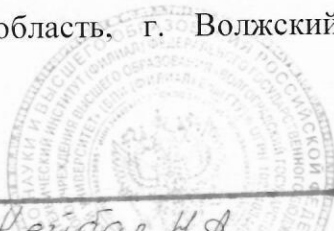
заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук по специальности 02.00.06 "Высокомолекулярные соединения", доцент, заведующий кафедрой "Химическая технология полимеров и промышленная экология" Волжского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет».


_____ Кейбал Наталья Александровна
8.02.2024

404121, Российская Федерация, Волгоградская область, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а;
тел. (8443) 55-69-27, e-mail: keibal@mail.ru.


Подпись Кейбал Н.А.
УДОСТОВЕРЯЮ 08.02.2024г.
Канцелярия Саломова Л.В.

Вход. № 05-7868
« 22 » 02 2024 г.
подпись 