

Отзыв официального оппонента Сандалова Сергея Ивановича,

кандидата технических наук, заместителя генерального директора по резинотехническому производству АО «ЧПО им. В.И. Чапаева» 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)

В технологиях нефтедобычи находят все большее применение методы разобщения пластов, ограничения межпластовых перетоков, крепления скважин с помощью так называемых водонефтенабухающих резин (ВНР). ВНР обладают не только общими свойствами резины, такими как высокая упругость и хорошая прочность на растяжение, но также и способностью набухать в воде. Одним из важных элементов данной отрасли являются водонефтенабухающие композиционные полимерные материалы, созданию которых посвящена работа Хо Хак Нгок. Комплексное освоение подземного пространства для сооружений различного назначения весьма актуально для мегаполисов России. В этой ситуации практика использования подземных сооружений наиболее остро ставит вопрос о долговечности и надежности гидроизоляционной защиты по всему периметру сооружений, включая сопряжения и водные узлы. Поэтому вопросы устройства долговечной и надежной гидроизоляции объектов строительства и в нефтяных месторождениях (для герметизации затрубного пространства, для изоляции между пластами) приобретают первостепенное значение. Не менее важным является тот факт, что большинство эластомерных гидроизоляционных уплотнителей – это, в основном, материалы зарубежного производства, поэтому разработка водонефтенабухающих материалов отечественного производства с удовлетворительным уровнем физико-механических свойств, высокой степенью набухания, низкой степенью вымывания гидрофильного полимера и пригодностью к повторному использованию является достаточно перспективным и актуальным исследованием.

Диссертационная работа Хо Хак Нгок имеет классическую структуру и состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 148 страницах, включая 60 рисунков и 30 таблиц, библиографический список содержит 185 наименований цитируемых работ российских и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, степень разработанности проблемы, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, описаны степень достоверности и апробация результатов работы, соответствие её специальности, структура публикаций и личный вклад автора.

Литературный обзор (первая глава) представляет собой анализ состояния и тенденций развития производства и применения водонефтенабухающих эластомеров в различных областях. Рассмотрены принципы работы водонефтенабухающих композиционных материалов, 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, каучуки различного вида и др. Рассмотрены методы производства водонефтенабухающих композиционных материалов (физические и химические методы); оценены преимущества и недостатки каждого из методов. Проведен анализ факторов и способов, влияющих на свойства получаемых водонефтенабухающих резин (механическое перемешивание, наполнители, компатибилизаторы, прививка, технология взаимопроникающих сеток и др.).

В экспериментальной части (второй главе) представлены характеристики объектов исследования (компонентов, применяемых в рецептуростроении эластомерных водонефтенабухающих материалов: каучуков, наполнителей, суперабсорбирующих полимеров и компонентов вулканизирующей группы), а также методы экспериментальных исследований.

Третья глава содержит результаты исследований по получению наноцеллюлозы (НЦ) из бамбука и исследованию ее свойств; модифицированию натурального каучука наноцеллюлозой методом жидкофазного совмещения; разработке водонефтенабухающих резин (ВНР) на основе смеси НК/натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) с наноцеллюлозой, полученных методом жидкофазного совмещения, а также разработке двухслойных ВНР на основе хлоропренового каучука и смеси полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ. Автором установлены оптимальные условия получения наноцеллюлозы из бамбука. В процессе сульфатной варки бамбука оптимальное количество гидроксида натрия для щелочной делигнификации бамбука составило 22,5% от массы сухого порошка бамбука с выходом целлюлозы 34,8 %. Кислотный гидролиз отбеленной целлюлозы в установленных автором оптимальных условиях ($\tau = 3$ ч, $T = 150$ °С, количество $H_2O_2 = 3$ %, $H_2SO_4 = 0,75$ % от массы отбеленной целлюлозы) приводит к получению наноцеллюлозы с выходом 45-47 % мас., имеющей поперечный диаметр в диапазоне 20÷100 нм.

Использование полученной наноцеллюлозы (в количестве 2-3% мас.) для модификации натурального каучука позволило повысить условную прочность при растяжении вулканизатов на 13% относительно контрольного образца за счет образования перколяционной сетки внутри полимерной матрицы и межфазному взаимодействию между эластомером и НЦ. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии частицы НЦ равномерно диспергированы в матрице НК без существенной агломерации.

Водонефтенабухающие резины на основе смесей НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, имеют высокую степень первичного и вторичного набухания, низкую степень вымывания набухающего полимера из ВНР и обладают необходимым уровнем 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.

Использование наноцеллюлозы для модифицирования ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученной методом жидкофазного совмещения, позволяет улучшить степень набухания и физико-механические свойства до и после набухания. В ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ=50/48/2 % мас. условная прочность при растяжении повышается на 30%, после экспозиции в дистиллированной воде и нефти в течение 7 суток условная прочность при растяжении выше на 28% и 73 %, соответственно, по сравнению с ВНР без НЦ.

Применение комбинации натурального каучука и хлоропренового каучука для создания многослойных водонефтенабухающих резин позволит регулировать скорость и время набухания, а также сохранить на достаточном уровне физико-механические свойства после экспозиции в дистиллированной воде, пластовой воде и в нефти.

Завершает работу **заключение**, в котором сформулированы основные выводы проведенного исследования, в полной мере отражающие достигнутые в ходе исследования результаты. Использование комплекса современных методов анализа, а также сопоставление полученных результатов с литературными данными обеспечивает высокую достоверность полученных результатов.

Все положения, выводы и результаты диссертационной работы являются новыми, достоверными и подтвержденными экспериментально и документально.

Практическая значимость результатов исследования состоит в следующем:

- Усовершенствован технологический процесс получения наноцеллюлозы из бамбука и показана возможность ее использования в качестве нанонаполнителя для модифицирования водонефтенабухающих резин на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученной методом жидкофазного совмещения.

- Предложен метод жидкофазного совмещения латекса натурального каучука и раствора натрий-карбоксиметилцеллюлозы с последующим выделением смесей полимеров и использованием их для получения ВНР. Полученные ВНР обладают повышенной способностью к набуханию в различных средах, низкой степенью вымывания гидросорбционного полимера с сохранением физико-механических свойств на необходимом уровне. Результаты вторичного набухания ВНР в различных

средах выше, чем при первичном набухании, что указывает на преимущество повторного использования ВНР.

- Впервые разработаны двухслойные ВНР на основе резиновой смеси из хлоропренового каучука (ХПК) 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.

Научная новизна результатов исследования заключается в том, что автором впервые методами 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.

Установлено, что методом жидкофазного совмещения латекса натурального каучука и раствора натрий-карбоксиметилцеллюлозы достигается равномерное распределение частиц Na-КМЦ по всему объему, что способствует в процессе набухания их вулканизатов образованию внутренних водных каналов, обеспечивая перенос воды с поверхности резиновой матрицы в объем на гидрофильные частицы Na-КМЦ.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с предъявляемыми требованиями. Диссертация Хо Хак Нгок «Эластомерные водонефтенабухающие композиции, наполненные натрий-карбоксиметилцеллюлозой и наноцеллюлозой» является завершенной научно-квалификационной работой, а её содержание соответствует специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 1 статья в источнике, входящем в международную базу данных Scopus. Результаты работы обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

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

1. Автором проведены исследования по созданию водонабухающих резин. В литературном обзоре недостаточно освещены вопросы, касающиеся обоснованию выбора вулканизирующих систем для подобных материалов.

2. В диссертации нет данных по испытаниям полученных образцов в реальных условиях работы. Желательно было бы исследовать стойкость к разрушению образцов после набухания в дистиллированной воде, пластовой воде и в нефти.

3. В диссертации отсутствуют результаты замеров рН водных вытяжек после набухания полимеров, хотя этот параметр является достаточно важным для оценки водопоглощения.

4. Необходимо пояснить «пригодность ВНР к повторному использованию». Известно, что после срока эксплуатации пакеры становятся непригодными к дальнейшему использованию. Вы хотите разработать пакер, который можно использовать много раз?

5. Необходимо пояснить, почему значение вторичного набухания больше, чем значение первичного набухания (рис. 3.26 и 3.27) почти в 2 раза, т.к. Na-КМЦ значительно вымывается из резины, что видно из табл. 3.11.

Сделанные замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Хо Хак Нгок на тему «Эластомерные водонефтенбухающие 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.

Считаю, что диссертационная работа Хо Хак Нгок «Эластомерные водонефтенбухающие композиции, наполненные натрий-карбоксиметилцеллюлозой и наноцеллюлозой» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная практическая задача в области полимерных

композиционных материалов. Автор диссертационной работы, 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:

Кандидат технических наук (05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов), заместитель генерального директора по резинотехническому производству АО «Чебоксарское производственное объединение имени В.И. Чапаева»



Сандалов Сергей Иванович
«12» февраля 2024 г.

428006, г. Чебоксары, ул. Социалистическая, д. 1
Тел +7 (8352) 39-61-15, e-mail: info@chapaew.ru

Подпись Сандалова С.И. заверяю:

Начальник отдела управления персоналом

АО «Чебоксарское производственное
объединение имени В.И. Чапаева»



Кузнецова Мария Сергеевна
«12» февраля 2024 г.

Вход. № 05-7867
« 22 » 02 2024 г.
подпись