

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



НАКЫП АБДИРАКЫМ МУРАТУЛЫ

**ВОДОНАБУХАЮЩИЕ РЕЗИНЫ, НАПОЛНЕННЫЕ
ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И ЕЁ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор
Черезова Елена Николаевна

Казань - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Факторы, влияющие на набухание полимеров и полимерных материалов..	12
1.2 Водонабухающие наполнители для создания набухающих резин	17
1.2.1 Целлюлоза и её производные: строение, модифицирование, использование в набухающих резинах.....	18
1.2.1.1 Строение целлюлозы	18
1.2.1.2 Сорбционная способность целлюлозы	20
1.2.1.3 Карбоксиметилирование целлюлозы	23
1.2.2 Другие природные водонабухающие полимеры	25
1.2.3 Синтетические набухающие полимеры, используемые в ограниченно набухающих резинах.....	29
1.2.4 Неорганические набухающие наполнители	32
1.3 Каучуки, используемые для создания набухающих резин	33
1.3.1 Водонабухающие резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков.....	33
1.3.2 Набухающие резины на основе бутадиен-стирольных каучуков	35
1.3.3 Набухающие резины на основе натурального каучука.....	35
1.3.4 Набухающие резины на основе хлоропренового каучука	36
1.3.5 Набухающие резины на основе этиленпропиленового каучука	37
1.3.6 Набухающие резины на основе смесей каучуков	39
1.4 Выводы по главе 1 (выбор направления исследования)	45
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	49

2.1 Характеристики исходных веществ	49
2.2 Методика карбоксиметилирования порошковой лигноцеллюлозы	51
2.3 Расчет совместимости бутадиен-нитрильного каучука с набухающими полимерами и пластификаторами	52
2.4 Подготовка компонентов и приготовление резиновой смеси	53
2.5 Методы исследования.....	54
2.5.1 ИК-спектроскопия.....	54
2.5.2 Рентгеноструктурный анализ.....	54
2.5.3 Сканирующая электронная микроскопия.....	55
2.5.4 Термогравиметрический анализ (ТГА).....	55
2.5.5 Определение вязкости резиновой смеси по Муни.....	55
2.5.6 Определение оптимума вулканизации и вулканизация композитов	55
2.5.7 Физико-механические испытания вулканизатов	56
2.5.8 Определение гидронабухающих свойств резин.....	57
ГЛАВА 3. СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА, НАПОЛНЕННЫХ НАБУХАЮЩИМ ПОЛИМЕРОМ	59
3.1 Расчет совместимости бутадиен-нитрильного каучука с целлюлозосодержащими наполнителями и пластификаторами	59
3.2 Влияние лигноцеллюлозных наполнителей и пластификаторов на процесс вулканизации	65
3.3 Влияние лигноцеллюлозных наполнителей на физико-механические и сорбционные свойства резины.....	67
3.3.1 Влияние водонабухающих наполнителей на физико-механические свойства резин	67
3.3.2 Влияние лигноцеллюлозных наполнителей на набухающую способность свойства резин	77

ГЛАВА 4. КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ НЕДРЕВЕСНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ	86
4.1 Синтез карбоксиметилированной лигноцеллюлозы и ее свойства.....	86
4.2 Структурный анализ лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных культур и её карбоксиметилированных производных	93
4.3 Анализ термической стабильности и растворимости лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных культур и её карбоксиметилированных производных	99
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНО КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН	103
5.1 Влияние карбоксиметилированных лигноцеллюлозных наполнителей на физико-механические свойства резин.....	103
5.2 Влияние частично карбоксиметилированных лигноцеллюлозных наполнителей на сорбционные свойства резин	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	116
ПРИЛОЖЕНИЕ	146

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ε – относительное удлинение
 $\bar{f}p$ – условная прочность при растяжении
 HSA – твердость по Шору А
 $NaKMC$ – натрий карбоксиметилцеллюлоза
 $Na-PA$ – полиакрилат натрия
 R – эластичность по отскоку
БК – бутилкаучук
БНКС – бутадиен-нитрильный каучук
БСК – бутадиен-стирольный каучук
ВМС – высокомолекулярное соединение
ВНН – водонабухающий наполнитель
КМЛЦ-Овес – карбоксиметиллигноцеллюлоза из соломы овса
КМЛЦ-Рис – карбоксиметиллигноцеллюлоза из соломы риса
ЛЦ – лигноцеллюлоза
ЛЦ-Люцерна – порошковая лигноцеллюлоза из соломы люцерны
ЛЦ-Овес – лигноцеллюлоза из соломы овса
ЛЦ-Рис – лигноцеллюлоза из соломы риса
НК – натуральный каучук
ОКР – область когерентного рассеяния
ПАА – полиакриламид
ПАК – полиакриловая кислота
ПАКС – сшитая полиакриловая кислота
ПВС – поливиниловый спирт
ПВХ – поливинилхлорид
ПЭГ – полиэтиленгликоль
САП – суперабсорбирующий полимер
СКИ – синтетический изопреновый каучук
СКФ – синтетические каучуки фторированные
СКЭП(Т) – этилен-пропиленовый каучук (тройной)
СП – степень полимеризации
ХБК – хлорированный бутилкаучук
ХПК – хлоропреновый каучук
Ц – целлюлоза
Ц-Хлопок – целлюлоза из очесов хлопка
ЭВА – этиленвинилацетат
ЭСМ – эпоксидированное соевое масло

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Полимерные материалы, увеличивающие свой объём при взаимодействии с жидкостями, играют значительную роль в строительной отрасли при создании изоляционных прокладок и специализированных профилей. В нефтегазовом секторе актуален вопрос создания набухающих резин, применяемых в конструкции пакеров, которые обеспечивают изоляцию флюидов. Это связано с тем, что многие месторождения находятся в поздней стадии разработки, которая характеризуется прогрессирующим обводнением добывающих скважин, требующим разобщения водных и нефтяных пластов.

На международной арене ведущими разработчиками набухающих резин для пакеров являются компании «Schlumberger» (США), «Halliburton» (США), «TAM International» (США), Baker» (США), Shell (Британия), Китайская национальная компания и Китайская нефтехимическая корпорация. В России исследования в области создания набухающих резин активно развиваются на предприятиях «ЗЭРС (Заканчивание, Эксплуатация и Ремонт Скважин)», «ТатНИПИнефть», АО «КВАРТ» и др. Одним из ключевых направлений разработок является создание набухающих резин с улучшенными упруго-прочностными свойствами и адаптирование рецептур для различных условий эксплуатации.

Вопросам создания набухающих резин посвящены исследования И.А. Новакова, М.А. Ваниева, Н.А. Кейбал, О.В. Кармановой, М.П. Соколовой, Н.И. Кольцова, Н.Ф. Ушмарина, С.И. Сандалова, М.Ф. Галиханова, А.П. Рахматуллиной, N. Dehbari, M. Akhtar, T. Pervez, M. Polgar, S.Z. Qamar, Zh. Wang, L. Zhang, Zhang Guo, L.J. Zhao, Ch. Nakason и др.

Для создания набухающих резин для пакеров предлагается использовать бутадиен-нитрильный каучук (БНК) и его сочетание с этиленпропиленовым, изопреновым или хлоропреновым каучуками. В качестве водонабухающего наполнителя (ВНН) в настоящее время наиболее часто используют

карбоксилированные производные целлюлозы. Реже применяют олигоакрилаты, поливиниловый спирт. В последние годы исследуются в качестве ВНН целлюлоза и наноцеллюлоза. Однако текущие исследования в этом направлении не позволяют в полной мере оценить потенциал применения последних в набухающих резинах. Следует отметить, что для достижения высокой степени набухания необходимо использовать не менее 100 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. каучука. Такие высоконаполненные резины имеют низкие прочностные характеристики. Поэтому разработка высоконаполненных водонабухающих резин с высокими физико-механическими свойствами, хорошими термостойкостью и набухающей способностью является **актуальным направлением исследований**.

В ходе анализа литературных источников была выдвинута гипотеза о том, что для повышения прочностных характеристик водонабухающих резин в качестве наполнителя может быть использована порошковая лигноцеллюлоза (ЛЦ), получаемая из соломы сельскохозяйственных растений, технология выделения которой разработана и не так трудоёмка, как выделение чистой целлюлозы, либо её карбоксиметилированные производные.

Цель работы. Разработка водонабухающей резины с повышенными прочностными свойствами за счет использования порошковой лигноцеллюлозы, получаемой из соломы сельскохозяйственных культур и её карбоксиметилированных производных.

Задачи работы.

- Провести методом Гильдебранда-Скетчарда оценку термодинамической совместимости каучука БНКС с лигноцеллюлозными наполнителями, с пластификаторами, с учетом чего выбрать сочетание ингредиентов резиновых смесей.

- Провести карбоксиметилирование лигноцеллюлозы, полученной на базе соломы сельскохозяйственных культур, с использованием МВИ-активации и определить влияние условий проведения процесса (мощность МВИ-излучения, время активации, реакционная среда) на степень карбоксиметилирования.

- Определить влияние лигноцеллюлозных наполнителей и их карбоксиметилированных производных на реометрические характеристики резиновых смесей и физико-механические свойства резин на основе каучука БНКС с использованием стандартных методов.

- Определить влияние водных растворов различной минерализации на набухающую способность резин, наполненных лигноцеллюлозой и её карбоксиметилированными производными.

Научная новизна работы.

Расчетным методом Гильдебранда-Скечарда определены энергетические и термодинамические параметры взаимодействия каучука БНКС-28 АМН с водонабухающими наполнителями лигноцеллюлозой и её карбоксиметилированными производными, с рядом полярных пластификаторов, а также с композициями «набухающий наполнитель + пластификатор».

Выявлено, что каучук БНКС-28 АМН имеет хорошую термодинамическую совместимость с указанными набухающими наполнителями и полярными пластификаторами, указывающую на возможности создания высоконаполненных резин с хорошими прочностными свойствами, что было подтверждено экспериментально.

Установлено, что снижение упруго-прочностных свойств резин и возрастание их способности к набуханию связано с тем, что в процессе карбоксиметилирования лигноцеллюлозы снижается степень её кристалличности.

Практическая значимость работы.

Выявлено влияние условий МВИ-активации на процесс карбоксиметилирования лигноцеллюлозы, получаемой из соломы сельскохозяйственных культур. Показано, что МВИ-активацию реакционной среды следует проводить в течение 60-90 сек при мощности излучения 350 Вт.

Показано, что в повышении термостабильности резин, наполненных лигноцеллюлозой и её карбоксиметилированными производными, значительная

роль принадлежит лигнину, в состав которого входят замещенные фенольные фрагменты, тормозящие термостарение композитов.

Предложена рецептура водонабухающей высоконаполненной резины, имеющая высокие прочностные показатели и высокую набухающую способность в водных средах различной минерализации, включающая в качестве ВНН частично карбоксиметилированную лигноцеллюлозу в количестве 150 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука БНКС-28 АМН, вулканизацию которой проводят при 160-170 °С при использовании серной вулканизирующей системы. Получено положительное заключение по результатам испытаний в АО «КВАРТ» водонабухающей резины по предложенной рецептуре.

Показано влияние минерализации водной среды на степень набухания резин, включающих в качестве наполнителя карбоксиметилированные производные лигноцеллюлозы. Получены данные о снижении степени набухания резин с возрастанием минерализации воды.

Методология и методы исследования.

Методология базируется на опыте отечественных и зарубежных исследователей в области создания набухающих эластомерных материалов и заключается в установлении влияния лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных культур и её карбоксиметилированных производных на физико-механические свойства и набухающую способность резин. В работе применялись современные методы исследования, включая ИК-спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрию, вязкости резиновых смесей по Муни, стандартизованные методы оценки реометрических характеристик резиновых смесей, физико-механических свойств резин до и после термостарения и воздействия минерализованных водных сред; гравиметрический метод определения степени набухания.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты оценки термодинамической совместимости каучука БНКС 28 АМН с лигноцеллюлозными наполнителями, полученными на базе соломы

сельскохозяйственных культур (лигноцеллюлоза, карбоксиметилированная лигноцеллюлоза) и полярными пластификаторами (Оксаль Т-92, эпоксидированное соевое масло), а также с их композициями «наполнитель + пластификатор».

2. Результаты карбоксиметилирования лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных культур, базирующиеся на использовании микроволнового излучения.

3. Результаты исследования реометрических свойств резиновых смесей, физико-механических свойств и термостойкости резин, наполненных лигноцеллюлозой и её карбоксиметилированными производными.

4. Результаты исследования способности резин, наполненных лигноцеллюлозой и её карбоксиметилированными производными, к набуханию в водных средах различной минерализации.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов по работе обеспечивается многократным повторением экспериментов, их статистической обработкой, использованием современных инструментальных методов, а также стандартных методик, регламентированных научно-технической документацией, отвечающих задачам исследования.

Апробация результатов. Результаты работы обсуждались на отчетных конференциях КНИТУ 2021-2024 г.г.; XV Межд. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2021); XIII Межд. молодежном форуме «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2021); Всеросс. фестивале студентов и молодежи «Человек. Гражданин. Ученый» (Чебоксары, 2021); V Межд. научно-техн. конф. «Минские научные чтения-2022», (Минск, 2022); Межд. 56 научной студенческой конф. «Неделя науки 2022» (Чебоксары, 2022); 87-й научно-техн. конф. Белорусского государственного технологического университета, (Минск, 2023); III Всеросс. научной конф. (с межд. участием) «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2023); XIX Межд. научно-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы «Микитаевские чтения» (Нальчик, 2023); IX

Всеросс. Каргинской конф. «Полимеры – 2024» (Москва, 2024); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, 2024).

Соответствие паспорту научной специальности. Выполненная диссертационная работа соответствует п.п. 2, 4, 6 паспорта научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных источников, постановке задач, проведении экспериментальных исследований, анализе и обсуждении полученных результатов, формулировании выводов по работе, подготовке публикаций по теме исследования. Результаты работы отмечены стипендией АО «Татнефтехиминвест-холдинг» (2022) в рамках конкурса «50 инновационных идей для Республики Татарстан».

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Публикации. По результате работы опубликовано 6 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения результатов диссертационных работ, 3 статьи в журналах, входящих в базы данных WoS и Scopus (Q1), 10 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалов российских и международных конференций.

Автор выражает глубокую признательность канд. техн. наук, доценту кафедры химии и технологии переработки эластомеров ФГБОУ ВО «КНИТУ» Карасевой Ю.С. за всестороннюю помощь, ценные советы при выполнении экспериментов и обсуждении результатов исследования.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключение, 1 приложения, списка использованной литературы из 271 наименований. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 34 таблицы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Водонабухающая резина впервые была разработана в Японии в 90-х годах 20 века для герметизации зазоров и изоляции от воды в гражданском строительстве [1]. В настоящее время набухающие полимеры и полимерные материалы широко используются в горнодобывающей отрасли [2], нефтегазовой промышленности [3-6], строительстве [7] и других сферах [8-12]. Исследования в этом направлении включают оптимизацию рецептур полимерных материалов, изучение механизмов взаимодействия резин с водой и другими жидкими средами [13, 14].

В представленном обзоре рассмотрены факторы, влияющие на набухание полимерных материалов, виды набухающих полимеров, а также каучуки, используемые для создания набухающих резин.

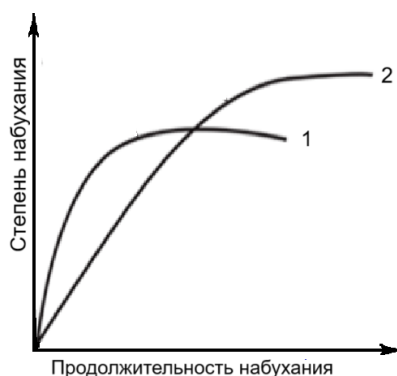
1.1 Факторы, влияющие на набухание полимеров и полимерных материалов

Набухание – это способность поглощать жидкость или газ с увеличением объема и массы образца. Способность полимера к набуханию оценивается путем измерения количества жидкости, поглощенной полимером (полимерным материалом), относительно единицы массы или по относительному изменению объема исходного образца [15, 16].

При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости проникают между элементами надмолекулярной структуры полимера (межструктурное набухание) или внутрь структур, раздвигая макромолекулы (внутриструктурное набухание). Неограниченное набухание завершается растворением полимера, ограниченное – останавливается на стадии образования студня.

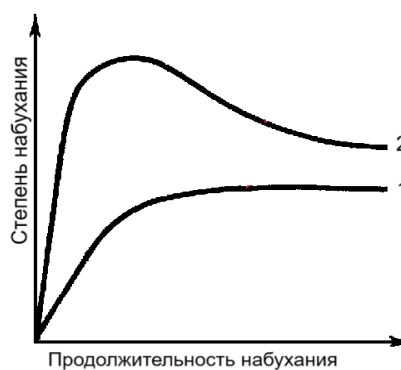
При ограниченном набухании объем и масса полимера достигают определенных значений, и дальнейший контакт высокомолекулярного соединения (ВМС) с растворителем не приводит к изменениям. Достигается равновесие. Величину, которая характеризует скорость изменения массы

(объема) полимера при взаимодействии с поглощающей средой, называют *скоростью набухания* [17, 18]. Различные полимеры достигают равновесной степени набухания за различные периоды времени (рис. 1.1 а). Иногда наблюдается явление, так называемого, отрицательного набухания полимера, когда его масса уменьшается со временем. Это происходит при частичном растворении полимеров или в результате вымывания растворимых примесей [19]. В некоторых случаях после достижения максимальной степени набухания полимер «отдает» часть поглощенной жидкости в результате перестройки своей структуры и протекающих при этом релаксационных процессов (рис. 1.1 б) [20].



а

1 - быстро набухающий полимер,
2 - медленно набухающий полимер



б

1 - типичная кривая набухания,
2 - кривая набухания, осложненная
релаксационными процессами

Рисунок 1.1 - Кинетические кривые набухания полимера [20]

Факторами, влияющими на степень и скорость набухания полимеров, являются структура полимеров, гибкость полимерных цепей, степень кристалличности, поперечные химические связи и химическая природа поглощаемой среды, и её концентрация, температура [21, 22]. Структура полимера является основным фактором, определяющим способность полимера набухать [23-25].

Влияние полярности полимеров и растворителей. Если полярность звена полимерной цепи и молекулы растворителя близки, то энергии взаимодействия между ними будут примерно одинаковыми, и будет происходить набухание.

Если полярность звена полимерной цепи и молекулы растворителя сильно различается, набухания не происходит. То есть неполярные полимеры хорошо набухают в углеводородах и не набухают в сильно полярных жидкостях. В частности, такие полярные полимеры, как целлюлоза и поливиниловый спирт, не взаимодействуют с углеводородами и хорошо набухают в воде.

Влияние гибкости полимерных цепей. Гибкость цепей облегчает проникновение малых молекул в полимер. Поэтому полимеры с гибкими цепями склонны к неограниченному набуханию. Уменьшение гибкости макромолекул полимера снижает их степень набухания.

Для того, чтобы сдвинуть две жесткие цепи друг от друга, необходимо затратить большое количество энергии. При комнатной температуре величина энергии взаимодействия между жесткой цепью и молекулами растворителя недостаточна для полного разделения частей полимера. Типичными представителями полимеров с жесткими цепями являются целлюлоза и полиакрилонитрил.

Влияние кристалличности полимеров. Кристаллические полимеры набухают хуже, чем некристаллические. Это объясняется высокой степенью межмолекулярных взаимодействий [26].

Влияние температуры [27]. При повышении температуры молекулы полимера приобретают больше энергии и, следовательно, их подвижность возрастает. Это означает, что молекулы полимера могут более свободно двигаться и изменять свою ориентацию, что улучшает взаимодействие с поглощаемой средой, способствует более быстрому проникновению поглощаемой среды в полимерную структуру, что приводит к повышению скорости набухания полимеров. Некоторые полимеры могут быть устойчивы к фазовым переходам при определенной температуре, что может способствовать увеличению свободного объема внутри полимерной матрицы.

Увеличение изменения массы образцов с повышением температуры показано в работах [28, 29]. В качестве набухающих наполнителей исследователи использовали натрий-карбоксиметилцеллюлозу и сополимер

акриламида с N,N' -диметиламино-пропилметакриламидом и итаконовой кислоты.

Влияние поперечных химических связей. Если количество сшивок в полимере относительно невелико, молекулы низкомолекулярных веществ могут проникать в полимерную фазу. Это проникновение сопровождается смещением сегментов цепи, что позволяет сшитому полимеру набухать в ограниченных пределах. С увеличением количества сшивок способность полимера поглощать низкомолекулярные жидкости снижается. При плотно расположенных узлах сетки полимер теряет способность к набуханию [30].

На рисунке 1.2 схематически показан процесс набухания резины в водных средах [31]. Этот механизм основан на взаимодействии набухающих частиц наполнителя (красный цвет) со сшитыми резиновыми цепями (черный цвет).

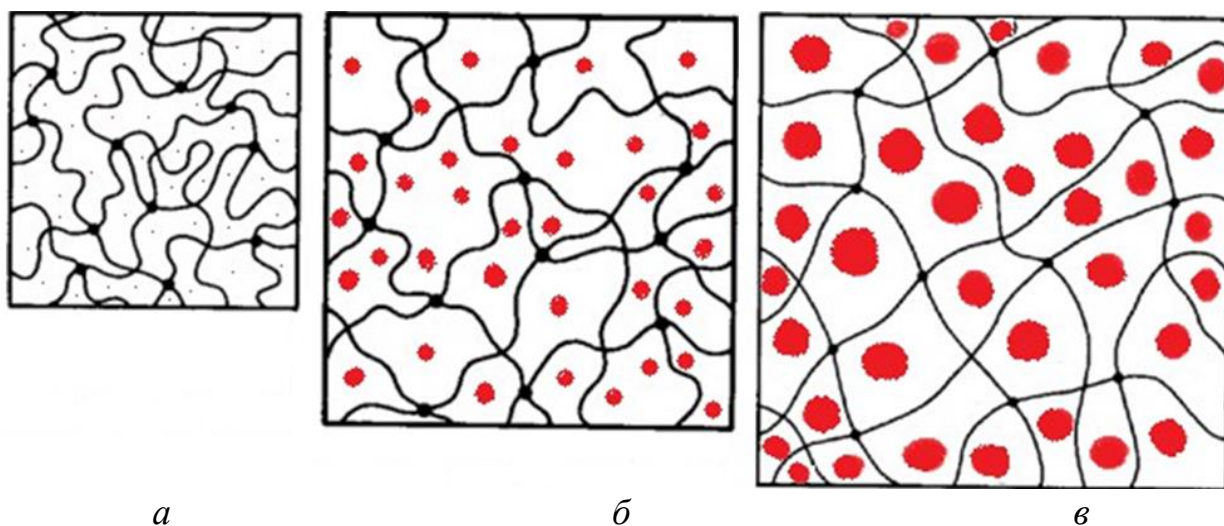


Рисунок 1.2 – Иллюстрация набухания резины, наполненной ВНН (красные точки) [30]: *а – частицы ВНН распределены между сшитыми цепочками каучуков, б – увеличение объема ВНН за счёт проникновения молекул воды в полимерные цепи, в – полимерная сетка с набухшим ВНН*

При контакте резины с жидкостью молекулы жидкости начинают проникать внутрь резиновых изделий. Это связано с наличием пустых пространств между молекулами каучука. Между молекулами жидкости и молекулами набухающего наполнителя происходит притяжение за счет электростатических сил, что вызывает увеличение объема резинового изделия.

В работе [32] описано, что длительный контакт резины с жидкостью часто приводит к вымыванию набухающего полимера. Считают, что вымывание происходит вследствие высокого межфазного натяжения между фазами смеси полимеров, что приводит к нестабильной морфологии внутренней несмешивающейся фазы, более узким границам раздела фаз и слабым физическим и химическим взаимодействиям между границами фаз. Вымывание наполнителя приводит к снижению прочности изделия.

На прочность конечного продукта значительное влияние оказывает количество набухающего наполнителя, добавленного в состав вулканизата. В ряде работ [33, 34] было показано, что при высокой степени наполнения резины имеют невысокие прочностные характеристики. Логично полагать, что для предотвращения снижения прочностных характеристик изделия необходимо иметь больше поперечных связей в эластомерной матрице. Однако, с другой стороны, с увеличением плотности сшивки материал становится более жестким и менее набухающим. Поэтому важно найти баланс между эластомерной матрицей и наполнителями с адсорбционными свойствами, чтобы получить продукт с большой набухаемостью и желаемыми прочностными свойствами.

Влияние размера и формы частиц набухающего полимера [35, 36]. Частицы полимера с большей поверхностной площадью могут удерживать больше жидкости или газа, что приводит к большей степени набухания. В работе [37] исследовано влияние размера частиц натрий-карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) на набухающие свойства резины на основе полимерной матрицы БНКС-28. По результатам исследования было выявлено, что для водонабухающих пакеров предпочтительны размеры частиц NaКМЦ в пределах 0,5-1 мм.

Процессы, которые на молекулярном уровне определяют способность полимера поглощать среду, определяются *механизмом набухания*. Выделяют физические и химические механизмы [38, 39].

Физические механизмы включают капиллярное поглощение, образование водородных связей, Ван-дер-Ваальсовых и других сил притяжения, сорбцию и физико-химическое взаимодействие между полимером и поглотителем.

Химические механизмы набухания включают химическую реакцию между полимером и поглотителем. Химическое взаимодействие включает образование ковалентных связей или ионных связей между функциональными группами полимера и молекулами поглощаемой среды. Химическое взаимодействие может приводить к кросс-связыванию полимерных цепей или изменению структуры полимера в результате взаимодействия с поглощающей средой, и, как следствие, к значительным изменениям в свойствах полимерного материала. Понимание основных понятий и факторов набухания полимеров является важным для проектирования новых материалов с желаемыми свойствами набухания или для оптимизации существующих полимерных систем.

1.2 Водонабухающие наполнители для создания набухающих резин

Один из лучших способов повлиять на набухание резин заключается в варьировании структуры наполнителей [40]. В исследованиях [41-43] описано использование в качестве наполнителей при создании набухающих резин: карбоксиметилцеллюлозы, поливинилового спирта, продукта гидролиза сополимера метил(мет)акрилата-винилацетата или сшитого продукта привитого сополимера целлюлозы-акрилата натрия. Наиболее известными из них являются целлюлоза и ее производные.

Различные типы набухающих в воде полимеров имеют различную способность к увеличению в размерах из-за различной химической природы и структуры молекул. Проведем анализ структур и свойств природных и синтетических полимеров, способных к набуханию.

1.2.1 Целлюлоза и её производные: строение, модифицирование, использование в набухающих резинах

1.2.1.1 Строение целлюлозы

Целлюлоза $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ – линейный гетероцепной стереорегулярный аморфнокристаллический гомополисахарид – один из самых распространенных, возобновляемых биополимеров. Макромолекулы целлюлозы состоят из связей β -D-глюкопиранозы, соединенных гликозидными связями 1-4 [44-46]. Они склонны принимать вытянутую стержневую конформацию. В природной целлюлозе фиксируют альдегидные, карбоксильные и гидроксильные функциональные группы [47]. В таблице 1.1 представлен химический состав некоторых растительных материалов, содержащих целлюлозу.

Таблица 1.1 – Основной состав некоторых растительных материалов [47]

Содержание, % мас.	Целлюлозосодержащий растительный материал			
	Хлопковый пух	Древесина хвойная	Древесина лиственная	Солома зерновых культур
Целлюлоза	90-91	50-58	52-54	40-42
Пентозаны	1,5-2,0	11	25	2-3
Пектиновые вещества	2,0	1	1,5-2	2-3
Белковые вещества	0,5-1,0	0,5-0,8	0,5-0,8	-
Жиры и воски	0,5-1,0	1-2	1,2	2-2,5
Лигнин	2-3	26-28	17-18	12-20
Зольность	1,0	0,25-0,5	0,25	5-7

В работе [48] предлагается схема структурной организации микрофибрилл целлюлозы, из которой следует, что микрофибрилла состоит из совокупности слоевых наноразмерных фрагментов (нанофибрилл) (рис. 1.3). Между бинарными ячейками микрофибрилл зафиксированы микропоры (рис. 1.4), которые могут иметь сквозную, тупиковую, клинообразную, щелевидные формы [44, 48, 49].

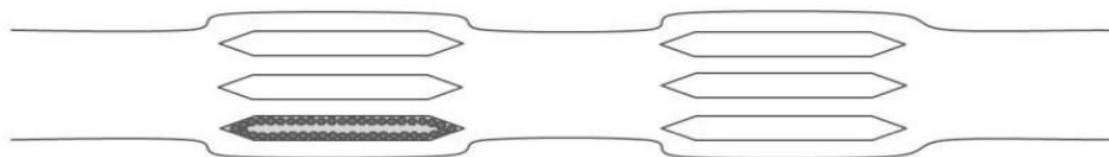


Рисунок 1.3 – Схема строения микрофибрилл целлюлозы [48]

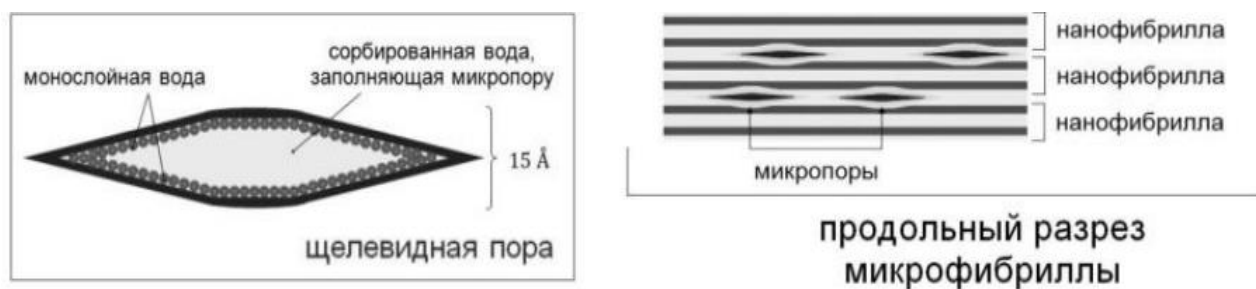


Рисунок 1.4 – Изображение щелевидной поры микрофибриллы [44, 48,49]

Развитая капиллярно-пористая система целлюлозы включает внутрифибриллярные нерегулярности упаковки размером $<1,5$ нм, межфибриллярные пустоты (поры) размером 1,5–10 нм, поры, возникающие в результате набухания гидратцеллюлозных волокон размером несколько десятков нм, а также каналы и макропоры в волокнах природной целлюлозы диаметром несколько микрометров. Их наличие обуславливает протекание не только истинной сорбции (адсорбции), но и капиллярного поглощения воды [49].

Листовые нанофибриллы, разделенные щелевидными микропорами, на внутренней поверхности имеют активные центры (группы $-OH$), создающие электрические поля. Поэтому противоположные и одноимённо заряженные стенки пор удерживаются на некотором расстоянии за счет кулоновского отталкивания.

Доминирующая роль в химических и физико-химических взаимодействиях целлюлозы с реагентами принадлежит нанофибриллярным участкам, обладающим наиболее развитой активной удельной поверхностью.

Производные целлюлозы широко применяются в качестве наполнителей для полимерных материалов. В работах [50, 51] описано получение порошковой целлюлозы (ПЦ) из недревесного растительного сырья по достаточно простой

технологии, основанной на последовательном выполнении следующих стадий: щелочная варка сырья; отжим полученной целлюлозосодержащей массы; отмывка целлюлозной массы до $\text{pH}=7$; сушка до влажности 5-10%; размол на молотковой дробилке до порошкообразного состояния. Получающийся продукт содержит невысокий процент лигнина и смол [52]. Наличие лигнина позволяет повысить прочностные свойства резин, наполненных лигноцеллюлозой [53].

На данный момент на стадии изучения находится коммерческое применение целлюлозы в ограниченно набухающих резинах.

1.2.1.2 Сорбционная способность целлюлозы

Чистая целлюлоза не содержит ионных групп, способных диссоциировать в воде. Отсутствие ионизируемых функциональных групп делает целлюлозу неполярной и неспособной к диссоциации в водной среде.

Основной фактор, определяющий сорбционную способность целлюлозы, - наличие ОН-групп. Гидроксильные группы целлюлозы могут взаимодействовать с молекулами воды, обуславливая её высокое влагопоглощение [54]. При относительной влажности воздуха 65%, параметры набухания целлюлозы составляют $60 \div 130\%$. Обилие полярных НО-групп в молекулах целлюлозы приводит к появлению больших сил взаимодействия. Молекулы могут удерживаться между собой тремя типами связи: силами Ван-дер-Ваальса, полярными водородными связями и первично-валентными связями, с энергиями до 25,0 кДж/моль (рис.1.5).

Водородные связи обеспечивают высокую прочность и стабильность структуры целлюлозы. Это приводит к усложнению процесса набухания целлюлозы. Особенно велика роль межмолекулярных водородных связей. Необходимо отметить, что аморфные и кристаллические части целлюлозы различаются по доступности, поглощают разные количества воды.

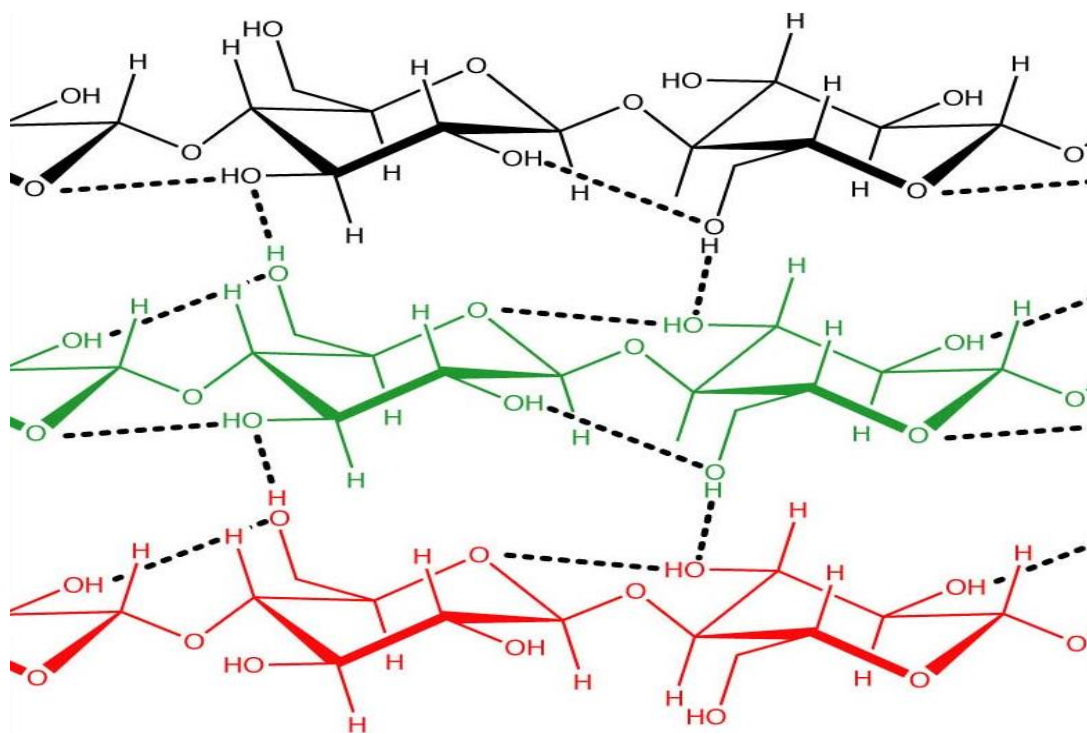
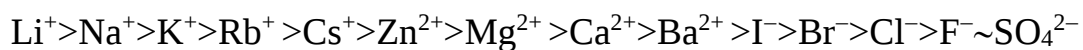


Рисунок 1.5 – Система внутри- и межмолекулярных водородных связей в упорядоченных областях природной целлюлозы [55]

Согласно гидратационной теории причиной набухания целлюлозы в растворах электролитов служит избирательная адсорбция целлюлозой одного из ионов электролита, который несет с собой водную оболочку. Поверхность целлюлозы, притягивая к себе гидратированные ионы, сама обогащается водой. С точки зрения этой теории различная степень набухания целлюлозы в водных растворах объясняется разной степенью гидратации этих ионов. Набухание целлюлозы тем интенсивнее, чем больше степень гидратации катиона и размер аниона. По степени гидратации ионы располагают в следующий ряд:



Набухание целлюлозы, согласно данным работы [56], происходит за счет координирования металла с атомами кислорода гидроксильных групп О(2)Н и О(3)Н и зависит от свойств координационной сферы катионов, которые зачастую влияют друг на друга. Наиболее изучен процесс набухания целлюлозы в щелочных растворах (рис. 1.6).

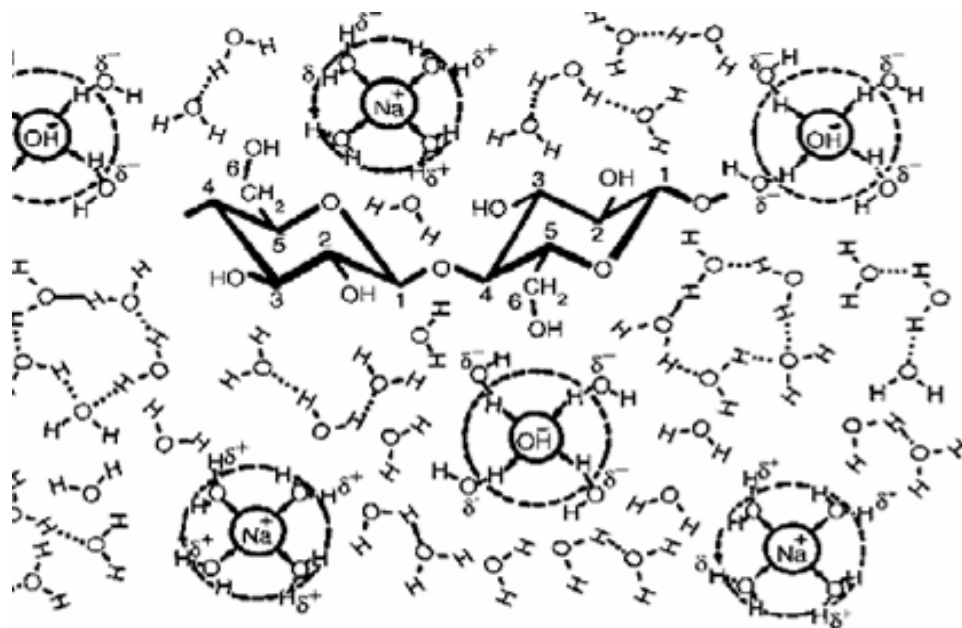


Рисунок 1.6 – Структура раствора целлюлозы в щелочном водном растворе NaOH [57]

При действии на целлюлозу растворов щелочей происходит ряд изменений, которые подразделили на три типа: структурные (физические); физико-химические; химические.

Физико-химические процессы приводят к набуханию целлюлозных волокон, сопровождающемуся изменением системы межмолекулярных связей, а также к частичному растворению содержащихся в технической целлюлозе продуктов деструкции целлюлозы с понижением степени полимеризации (СП) и нецеллюлозных примесей.

О механизме воздействия целлюлозы с растворами щелочей существуют различные точки зрения. Ряд исследователей полагает, что при взаимодействии целлюлозы с гидроксидом натрия образуется аддитивное (молекулярное) соединение. Другие авторы считают, что при взаимодействии образуется алкоголят целлюлозы. Последние работы говорят, что при взаимодействии целлюлозы и щёлочи имеет место образование двух форм щелочной целлюлозы: алкоголята и молекулярного соединения. В последнее время развивается теория образования соединений включения, согласно которой щелочная целлюлоза

относится к слоистым решёточным соединениям включения. Соединения включения представляют собой системы, в которых молекулы – «гости» внедряются в существующие или образующиеся полости в структуре другого вещества – «хозяина». Эти системы образуются самопроизвольно, т.е. с уменьшением свободной энергии, в результате образования Н-связей, дипольного взаимодействия и даже частично ионного взаимодействия между «хозяином» и «гостем». Считают, что при определенной концентрации щелочь внедряется в кристаллическую решетку целлюлозы, создавая в ней полости. Этому способствует строение кристаллической решетки, в которой межмолекулярное взаимодействие в одних плоскостях сильнее, чем в других. В результате кристаллическая решетка имеет слоистый характер. На раздвижение слоев влияет степень гидратации внедряющихся ионов [58].

1.2.1.3 Карбоксиметилирование целлюлозы

Разнообразие областей применения материалов на основе целлюлозы связаны с возможностью направленного изменения их свойств за счет химических реакций с участием функциональных групп. Для целлюлозы нет обычных растворителей, которые делали бы возможным проведение реакций в гомогенной среде, т.е. исключали бы влияние таких факторов, как природная морфология, степень кристалличности, сильное межмолекулярное взаимодействие и т.д. Реакции с целлюлозой всегда проходят в гетерогенных условиях, т.е. на границе раздела фаз [44, 54].

Для придания резине свойств набухания в воде наиболее часто используется карбоксилированное производное целлюлозы: натрий-карбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ) [33, 37, 59-62]. NaКМЦ представляет собой натриевую соль целлюлозогликолевой кислоты [63-65]. Карбоксиметилированная форма целлюлозы является полиэлектролитом, в воде и слабощелочном растворе диссоциация карбоксильных групп приводит к

появлению на полимерных цепях отрицательного заряда, что вызывает электростатическое отталкивание цепей и увеличение объема.

Основным сырьем для синтеза NaКМЦ является древесная целлюлоза. Карбоксиметилирование целлюлозы — двухстадийный процесс, основанный на алкилировании О-группы щелочной целлюлозы монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью (рис. 1.7).

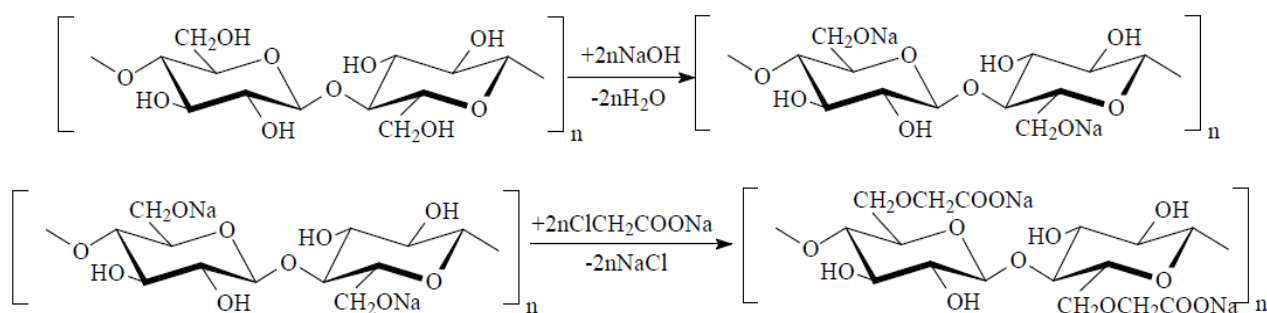


Рисунок 1.7 – Схема получения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы

Время и температура играют важную роль в этом процессе. В реакции наибольшей реакционной активностью обладает гидроксильная группа, находящаяся у шестого атома углерода, находящаяся в экваториальном положении. После нее второй по реакционной способности является гидроксильная группа, находящаяся у второго атома углерода. Наименее реакционноспособной является гидроксил у третьего атома углерода. Его низкая активность связана с тем, что он расположен аксиально, что затрудняет доступ к нему реагентов [66, 67]. На степень карбоксиметилирования целлюлозы влияет время реакции. Увеличение времени реакции может способствовать более полному проникновению реагента в структуру целлюлозы и более высокой степени замещения. Однако слишком длительное время реакции может привести к деградации целлюлозы. Повышение температуры ускоряет химическую реакцию, что может привести к более высокой степени карбоксиметилирования. Однако, высокая температура может также способствовать деградации целлюлозы. В работе [68] указано, что при увеличении времени реакции с 1,0 до 4,0 час. содержание карбоксиметильных групп в целлюлозе увеличивалось.

Однако при дальнейшем увеличении времени реакции содержание карбоксильных групп в продукте снижалось вследствие снижения степени полимеризации целлюлозы.

Степень замещения также играет ключевую роль в определении характеристик карбоксиметилцеллюлозы, поскольку ее растворимость, эмульгирующие свойства, способность как загустителя, устойчивость к кислотам, вязкость, стабильность и устойчивость к солям значительно зависят от степени замещения [69].

Авторами работы [70] проведено карбоксиметилирование поверхности частиц целлюлозы в глубоком эвтектическом растворителе с добавлением карбоновой кислоты. В результате реакции карбоксиметилирования внутренняя кристаллическая структура целлюлозы осталась неизменной, но поверхностная кристаллическая структура была разрушена, что значительно улучшило дисперсность и гидрофильные свойства материала. Это исследование предлагает новый метод модифицирования целлюлозы непосредственно в глубоких эвтектических растворителях. Использование этого метода получения карбоксилата целлюлозы имеет преимущества по сравнению с традиционными методами: низкая стоимость, низкая токсичность.

Ниже будут приведены примеры использования NaКМЦ в качестве набухающего наполнителя. В данном разделе укажем только на то, что NaКМЦ является растворимым в воде полимером, что является большим недостатком при высоком наполнении резиновых изделий, контактирующих с водными средами. Постепенное вымывание наполнителя приводит к потере требуемых эксплуатационных свойств.

1.2.2 Другие природные водонабухающие полимеры

Вторым по распространенности среди биополимеров после целлюлозы является азотсодержащий полисахарид *хитин* [71]. Он не растворим в воде и

полярных органических растворителях, растворяется в концентрированных растворах некоторых солей (хлорид цинка, тиоцианат лития, соли кальция) и в ионных жидкостях. При длительном нагревании (рис. 1.8 а) с концентрированными растворами щелочей происходит N-деацетилирование хитина, образуется хитозан (рис. 1.8 б).

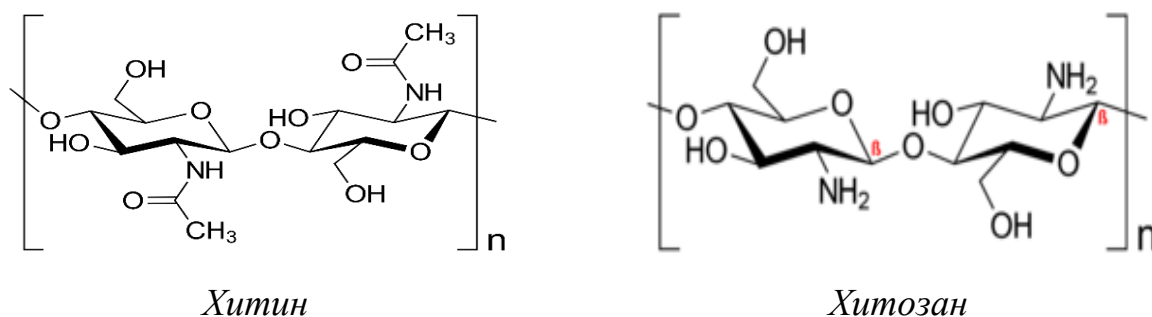


Рисунок 1.8 – Структурная формула хитина (а) и хитозана (б)

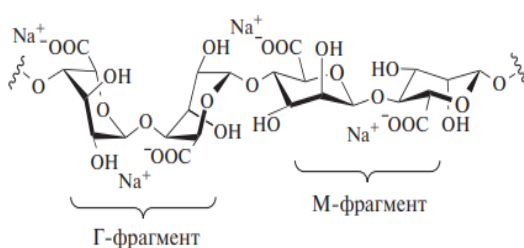
Хитин и хитозан используются в атомной промышленности для улучшения процессов локализации радиоактивности и концентрации радиоактивных отходов, в сельском хозяйстве - для создания удобрений, в текстильной промышленности - при обработке тканей для шлихтовки, водоотталкивающей обработки, в бумажной и фотографической промышленности - для производства высококачественной бумаги [72, 73].

Особым направлением использования хитозана является его применение в качестве функционального компонента для регулирования водонабухающих свойств эластомеров. В работах [74, 75] проведена сравнительная оценка эффективности применения модифицированного и немодифицированного хитозана в рецептурах водонабухающих резин на основе полярного и неполярного каучуков. Такие резины характеризуются лучшим сохранением прочностных свойств после воздействия воды.

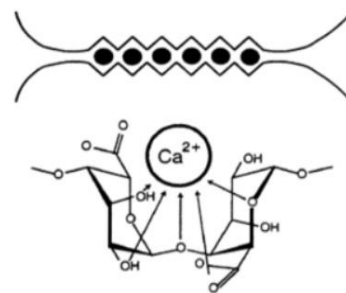
В работах [76, 77] предлагается использовать сорбент на основе пенополиуретана и хитозана в качестве эффективного средства очистки воды от нефтезагрязнений.

Удобным способом придавать природным полимерам новые свойства является прививка на их основные цепи боковых цепочек синтетических полимеров. В работах [78, 79] приведены результаты исследования влияния модификации хитозановых пленок полимерными диальдегидами (диальдегид крахмала, диальдегид целлюлозы) на их структурные, механические и гидрофильно-гидрофобные свойства.

Высокой гидратирующей способностью обладают полисахариды *альгинаты*, выделяемые из водорослей. В зависимости от источника получения альгинаты отличаются соотношением М-блоков (остатков только бета-D-маннурановой кислоты) и Г-блоков (остатков альфа-L-гулурановой кислоты), а также их распределением вдоль полимерной цепи [80] (рис. 1.9 а).



Альгинат натрия



Модель гелеобразования альгинатов в присутствии ионов Ca

Рисунок 1.9 – Структурная формула альгинат натрия (а) и гелеобразования альгината (б)

При температуре выше $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ может происходить деполимеризация макромолекул. Растворимость альгинатов зависит от наличия в растворе солей. Соли одновалентных металлов замедляют процесс растворения. Эффект объясняется экранированием зарядов полианионов, что приводит к уменьшению электростатического отталкивания и переходу молекул в более компактное состояние. При взаимодействии с двухвалентными и поливалентными катионами альгиновая кислота образует нерастворимые соединения, которые выпадают в осадок, либо формируют гелеобразные системы (рис. 1.9 б).

Альгинаты используют во многих медицинских приложениях [81-83]. Они обладают хорошей сорбционной способностью в отношении металлов [84]. Однако низкая физическая прочность и низкая термостабильность существенно ограничивают использование материалов на основе альгината натрия в промышленных целях.

Альгинаты применяются [85] для увеличения устойчивости резины к усталости при повторном растяжении. Однако, при использовании альгинатов в качестве набухающего наполнителя в процессе приготовления набухающих резин есть некоторые ограничения: нестабильность при изменении pH, низкая термостабильность. Кроме того, альгинат обладает ограниченными механическими свойствами, что может сделать его хрупким и не подходящим для некоторых приложений, где требуется высокая прочность и упругость наполнителя. Также следует отметить, что альгинат может иметь ограниченную совместимость с некоторыми другими компонентами продукта. Например, он может плохо сочетаться с определенными типами полимеров или добавками, что ограничивает его применение в некоторых формах и процессах производства.

Гидрофильные волокна. Одной из основных характеристик гигроскопичности волокон является их способность удерживать воду. Доступными гидрофильными наполнителями являются волокна природного происхождения [86]. В производстве шин, резинотехнических изделий используются природные волокна растительного и животного происхождения, такие как хлопок, шерсть и иногда шелк.

Среди волокон растительного происхождения наибольшее применение получили целлюлозные волокна [87-90]. Хлопковые, льняные и джутовые волокна обладают значительной прочностью и легко перерабатываются в текстильные и бумажные материалы, которые впоследствии могут использоваться как армирующие наполнители в композитных материалах. В таблице 1.2 представлены их преимущества и недостатки при их использовании.

Таблица 1.2 – Преимущества и недостатки природных волокон [91]

Волокно	Свойства
Шерсть	Большая эластичность. Характеризуется невысокой прочностью, значительной гигроскопичностью
Хлопок	Хорошие механические свойства, умеренная гигроскопичность (обладает значительной прочностью и гибкостью). Низкая прочность, низкая химическая стойкость
Шелк	Обладает высокой прочностью и эластичностью. Обладает значительным влагопоглощением, дорогое сырье
Джут	Поверхность характеризуется высокой степенью развитости. Высокая эффективность армирования за счет высокой прочности на границе раздела волокно – резиновая матрица. Дорогое сырье (получают из стеблей тропических однолетних растений)
Асбест	Повышает износостойкость (с эластомерными и смоляными связующими применяется в производстве фрикционных и теплостойких изделий, для удешевления смеси). Плохая способность к сшиванию с эластомерами

1.2.3 Синтетические набухающие полимеры, используемые в ограниченно набухающих резинах

Способностью набухать при взаимодействии с водой обладают полиакрилаты, полиакриламид, полиамид и полиэтиленгликоль. Эти наполнители могут использоваться для создания резиновых ограниченно набухающих материалов.

Полиакрилаты описывают как один из ключевых составляющих суперабсорбентных полимеров [92], которые применяются в средствах гигиены (памперсы, подгузники и другие подобные продукты).

Один из коммерчески используемых суперабсорбирующих полимеров (САП) является полиакрилат, частично нейтрализованный гидроксидом натрия (NaOH). Ионы Na^+ в центре молекулы связаны с акрилатными углеродными цепями.

При контакте полимера с водой на начальном этапе концентрация воды снаружи выше, чем внутри полимера. Молекулы воды втягиваются в сеть

полимера под воздействием осмотического давления, которое возникает в результате нейтрализации основной цепи полимера гидроксидом натрия [93, 94].

На рисунке 1.10 (а) изображен САП в сухом и набухшем состояниях. В работах [30, 95] указано, что в набухшем состоянии прочностные свойства САП снижены. Чтобы улучшить механические, термические и физические свойства САП изменяют структуру гидрогелей, увеличивают плотность поперечных связей САП.

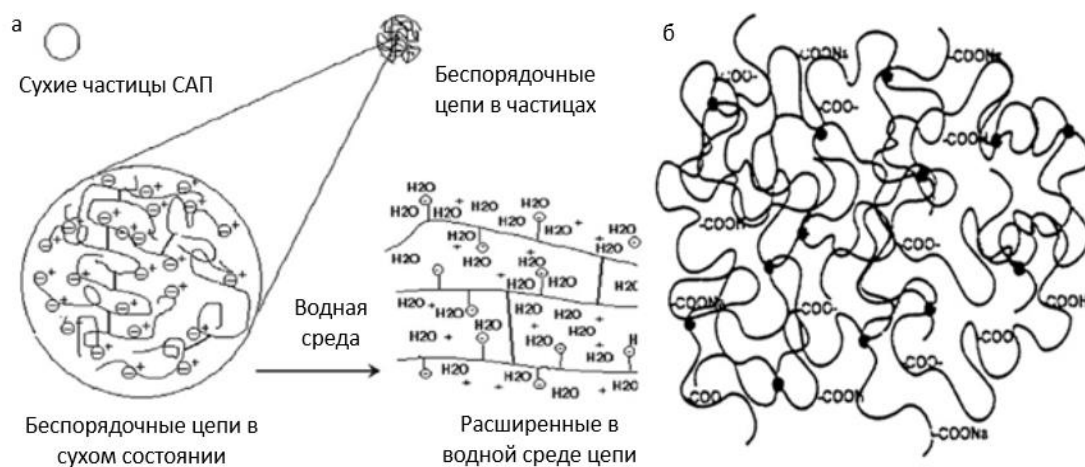


Рисунок 1.10 – Изображение цепей САП до (а) и после набухания и (б) сеток полиакрилата натрия [30]

Из-за поперечных связей между молекулами полимера (рис. 1.10 б) у него нет возможности распрямиться, в результате чего частицы расширяются в сетке. Этот процесс продолжается до тех пор, пока концентрация воды внутри полимера не сравняется с концентрацией воды снаружи.

Полиакриламид и сополимеры акриламида – эффективные флокулянты, диспергаторы, загустители, агенты уменьшения гидродинамического сопротивления жидкостей, структурообразователи для почв и др. Полиакриламиды имеют повышенную стабильность и инертность, способность к образованию геля и повышения вязкости. Благодаря этим свойствам они широко применяются в пищевой [96], текстильной промышленности [97], медицине и т.д. [98]. Эти полимеры применяют также в нефтяной и газовой

промышленности в качестве очистителей и фильтров, как флокулянты для обеспечения отделения нефти от воды при нефтедобыче и обработке нефтяных сточных вод [99]. Они способствуют образованию крупных агрегатов частиц нефти, которые легко удаляются из водной среды.

В процессе исследования водонефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования в работе [100] использовался в качестве вещества, приводящего к их набуханию, сшитый полиакриламид. Согласно представленным данным, через 30 сут. в инвертно-эмульсионном буровом растворе набухание составило 27%.

В работе [101] представлены рецептуры резин на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК), где в качестве набухающих ингредиентов использовали сшитый полиакриламид, карбоксиметилцеллюлозу и поливиниловый спирт. Степень набухания в водных средах впервые дни достигала 300-350 %. Однако с течением времени набухающий полимер вымывался из состава эластомера.

Поливиниловый спирт (ПВС) используется в набухающих пленках и покрытиях для контроля и регулирования влаги [102]. При контакте с влагой ПВС превращается в гелеподобную субстанцию. Это позволяет ему эффективно контролировать проникновение влаги и предотвращать ее поступление внутрь защищаемой поверхности. Набухающие пленки на основе ПВС широко применяются в сельском хозяйстве для создания мульчи, которая помогает сохранять влагу в почве, улучшая ее удерживающие свойства [103]. Кроме того, ПВС используется в производстве контактных линз, фармацевтических препаратов [104], медицинских пластырей и др. изделий, где важна регулировка влаги [105]. ПВС также применяется в качестве связующего в процессах производства бумаги, текстиля и смол. Он способен придавать упругость и прочность различным материалам, а также повышать их устойчивость к воздействию влаги. ПВС в составе нефтенабухающих эластомерных композиций

предлагается использовать совместно с ПАА. Степень набухания в нефти составляет около 15-18 % в течение 30 суток [100].

Для решения задачи ликвидации внутрипластовых и межпластовых перетоков воды в качестве тампонирующего вещества предложено использовать резиновую крошку водонабухающего эластомера, содержащую в качестве полимерной основы гидрированный бутадиен-нитрильный каучук (ГБНКС), до 30 мас.ч. полимерного спирта (полиаллилового, поливинилового, поли-1-гидроксиметилэтилена, поли-3-фенил-2-пропен-1-ола и т.д.) и до 100 мас.ч. пространственно-сшитых сополимеров многоатомных спиртов(а) и акриловой кислоты на 100 мас.ч. ГБНКС [106]. Тампонирующую смесь закачивали в пласт под давлением, время разбухания водонабухающей фракции составляло от 24 до 48 часов в зависимости от химического состава пластовой воды.

1.2.4 Неорганические набухающие наполнители

Одним из распространенных неорганических наполнителей водонабухающих резин является бентонит. В работах [107-109] предложены рецептуры набухающих резин с бентонитом на основе таких каучуков, как СКЭПТ-50, БК-1675Н, СКС-30АРКМ-15. Бентонит вводили в количестве 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Изменение массы составляло не более 25-38 % (за 8 сут.). Низкая сорбционная способность таких гидроизоляционных резин рассматривается как недостаток.

Выбор конкретного типа наполнителя зависит от требуемых свойств резинового материала, таких как степень набухания, уплотнения, механическая прочность и другие.

1.3 Каучуки, используемые для создания набухающих резин

Выбор марки каучука является важным фактором, влияющим на свойства резины. В области разработки ограниченно набухающих резин исследуются различные марки синтетических каучуков, а также натуральный каучук (НК). Рассматриваются как неполярные каучуки (НК, БК, БСК, СКИ), так и полярные (БНКС, ХПК, СКФ). Большая часть исследований сосредотачивается на использовании синтетических каучуков, которые устойчивы к высоким температурам [110], химически стойки [111-113].

1.3.1 Водонабухающие резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков

БНК способен выдерживать абразивный износ и перепады температур. Резина на основе БНКС обладает хорошими уплотнительными свойствами [114]. Она широко применяется в автомобильной [115], нефтегазовой [116], химической и других промышленных отраслях [117, 118].

Резины на основе БНК и их гидрированных аналогов содержат звенья нитрила акриловой кислоты в своей структуре. Благодаря этому они обладают полярностью и идеально подходят, в соответствии с принципом подобности, для применения в увеличивающих объем материалах, подверженных воздействию воды. Соотношение в БНК двух основных компонентов - бутадиена и акрилонитрила, оказывает влияние на свойства получаемого материала. Чем больше содержание акрилонитрила, тем выше химическая стойкость материала к маслам и топливам [111]. В работе [119] изучено влияние легких фракций нефти на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18АМН.

Состав набухающих резин на основе БНКС реализуется в зависимости от необходимых свойств и рабочих условий. На рисунке 1.11 представлено влияние содержания акрилонитрильных звеньев в БНК на способность к маслопоглощению.

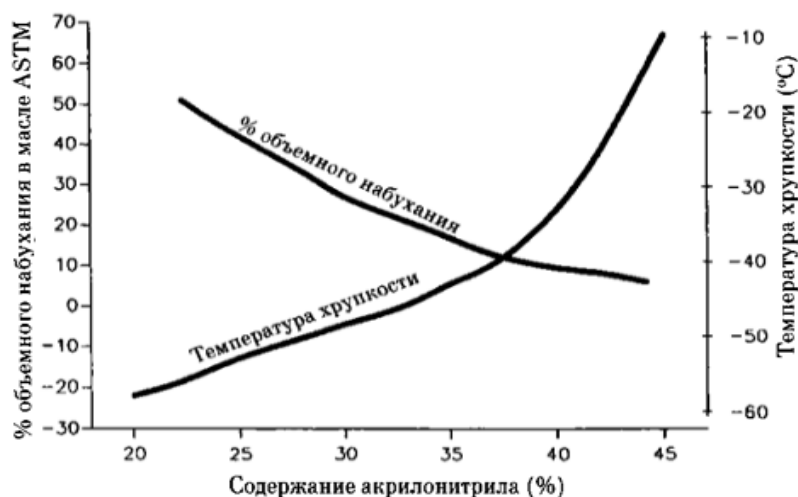


Рисунок 1.11 – Влияние содержания акрилонитрильных звеньев в БНК на способность к маслопоглощению

В таблице 1.3 представлены данные патентных исследований о содержании основных компонентов набухающих резин на основе БНКС.

Таблица 1.3 – Основные компоненты набухающих резин на основе БНКС

Эластомер	Набухающий наполнитель (мас.ч.)	Вулканизирующая система / содержание (мас.ч.)	Степень набухания, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Ссылка
1	2	3	4	5	6
БНК	Акриловый сополимер (80-140), КМЦ (50-150)	Серная / 0,2-3	300-400	-	[120]
БНК	2-Гидроксиэтил метакрилат	Серная / 1,0	740-780	1,8-2,5	[121]
БНК	Акриловый сополимер (80-140), КМЦ (50-150)	Серная / 0,2-3	1000-1300	-	[122]
БНК	Акриловый сополимер (120), КМЦ (150)	Серная / 0,8	520	-	[123, 124]
БНКС-28	Акриловый сополимер (120), NaКМЦ (150)	-	300-400	-	[125]
БНКС-28	Сшитый ПАА (70-100), КМЦ (10-15),	Серная / 1,5	7,9-27,5		[126]
БНКС-28	NaКМЦ (50)	Серная / 1,5	230-350	7,3-8,5	[37]
БНКС-28	NaКМЦ (25-70), Ультрарез DS (5-25)	Серная / 2,0	160-200	3,7-8,6	[127]
БНКС-28	ПАА В-50Э (450-500)	Серная / 1,3	310-570	-	[128]
БНКС-28	ПАА В-50Э (400)	-	10-28	-	[129]
ГБНК	Na-ПАА	-	250-450	-	[130]

1.3.2 Набухающие резины на основе бутадиен-стирольных каучуков

Набухающие эластомеры на основе бутадиен-стирольных каучуков обладают высокой химической устойчивостью, хорошей прочностью и герметичностью. Ещё одним преимуществом является их высокая устойчивость к ультрафиолетовому излучению, что позволяет использовать эти материалы на открытом воздухе. Кроме того, набухающие эластомеры способны выдерживать широкий температурный диапазон, что расширяет их область применения.

В патенте [131] авторы предложили резиновую композицию, которая набухает как в воде, растворах хлорида натрия с низкой соленостью (до 10%) так и в нефти. Основой композиции является бутадиен- α -метилстирольный каучук, а водонабухающим реагентом выступает NaКМЦ.

Резиновая смесь, изготовленная в соответствии с патентом [132], состоит из БСК, в котором содержится диоксид кремния, парафиновое масло и сополимер крахмала с акрилонитрилом в омыленной форме. Эта смесь обладает высокой способностью поглощать воду. Для ее соединения между собой используется радиация, пероксиды или оксиды металлов.

1.3.3 Набухающие резины на основе натурального каучука

Натуральный каучук обладает хорошими упругими и механическими свойствами, что делает его подходящим для различных применений, включая производство шин [133], резиновых прокладок, уплотнений и других изделий [134].

В работе [135] для создания водонабухающих резин на основе эпоксицированного натурального каучука использовали смеси гидроксиэтилцеллюлозы, полиакриламида и поливинилового спирта. Установлено, что увеличение содержания ПВС в составе резины, (до 10 %), приводило к повышению водонабухаемости, уменьшению потери массы.

Однако, физико-механические характеристики водонабухающей резины ухудшались с увеличением содержания ПВС.

В патенте [136] в качестве водопоглощающего материала использовали полисахариды, в том числе крахмал и целлюлозу. Степень набухания эластомерных композиций при контакте с водой составила до 600 % в течение первых 3–7 дней. Физико-механические характеристики полученных эластомеров в работе не указаны.

В работах [137, 138] для создания водонабухающих резин на основе НК в качестве гидросорбционного наполнителя предложено использовать NaКМЦ. Авторы предложили новый метод модифицирования каучука в жидкой фазе натурального латекса. Степень набухания в модельном водном растворе (содержание серы 2,82 % мас., концентрация хлористых солей 49,7 мг/дм³, плотность 922 кг/м³) составляет 150-200 %. Прочность резины составила в промежутке 6,6-12,1 МПа, тогда как ненаполненные резины на основе натурального каучука имели прочность 30,9 МПа. Натуральный каучук, применяемый в составе набухающих резин, имеет ряд важных недостатков: он проявляет чувствительность к различным химическим веществам; как следствие при взаимодействии с определенными видами масел, растворителей или агрессивных жидкостей возникает риск деформации и разрушения материала. Набухающие резины на основе НК имеют более высокую стоимость по сравнению с синтетическими каучуками. В связи с этим использование таких резин может быть ограничено в рамках экономических ограничений.

1.3.4 Набухающие резины на основе хлоропренового каучука

Хлоропреновый каучук (неопрен) представляет собой эластомер, который имеет свойства, сходные с НК. В отличие от НК, неопрен более стоек к погодным условиям, маслам и химическим веществам. Он характеризуется низкой проницаемостью для газов и жидкостей.

В патенте [139] предложена резиновая смесь на основе хлоропренового каучука, метилцеллюлозы МС-2000 и полиакрилата натрия. При температуре 70 °С степень набухания оставила от 150 % до 300 % в течение первых трех дней, достигая 450% через 15 дней. Исходная условная прочность такой резины составляла от 8 до 9 МПа.

В работе [140] рассмотрены резины на основе хлоропренового каучука с пероксидной системой вулканизации, содержащие сшитый акрилат натрия. Исследование показало, что повышение концентрации дикумилпероксида приводит к увеличению твердости образцов после набухания. Показано, что предотвращает вымывание водонабухающего полимера введение полиэтиленоксида [141].

В работе [142] отмечено, что увеличение содержания метилцеллюлозы и полиакрилата натрия в составе резины приводит к повышению степени набухания. Полиакрилат натрия обуславливает более высокую степень набухания по сравнению с метилцеллюлозой. Анализ данных также указывает на возможность синергетического эффекта набухания при комбинированном использовании этих компонентов.

Также доступны сведения об уровне набухания других видов водонефтенабухающей резины. Например, известно, что изделия на основе бутадиен-стирольного каучука и наполнителя акрилата натрия могут увеличиться в размерах на 80 % от своего исходного размера, находясь в пластовой воде, на 105 % в случае использования дистиллированной воды и на 120 % в нефтяных средах [143].

1.3.5 Набухающие резины на основе этиленпропиленового каучука

Этиленпропиленовые каучуки обладают гидрофобными свойствами и хорошо растворяются в неполярных средах, в том числе в нефтепродуктах. Между тем в работах японских исследователей [144-146] предложены резины,

содержащие тройной сополимер этилена, винилацетата и метакрилата, а также сшитые сополимеры акриловой кислоты и полиакриловой кислоты, которые могут набухать в воде.

Авторы работ [147] проанализировали свойства водонабухающих резин на основе СКЭПТ, включающих сшитый ПАА (от 10 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука), установив, что при добавлении 50 мас.ч. водонабухающего компонента ПАА максимальная степень набухания достигается на вторые сутки и составляет около 70% от начального объема резины.

В работе [148] рассмотрена набухающая способность резин, полученных на базе двух видов каучуков: один из них предварительно состарен естественным образом в течение нескольких месяцев, а другой был свежим. Авторы статьи показали, что объемное набухание этих резин в 0,6 %-ом водно-солевом растворе зависит от условий испытаний резин и формы образцов, и может составлять от 30 % до 900 %.

В работе [149] изучен процесс набухания в воде резин, содержащих сшитый полиакрилат и силикагель. Предлагаемые эластомерные материалы способны увеличиваться в объеме при набухании от 100 до 600 %. Установлено, что присутствие SiO_2 в рецептуре увеличивает скорость набухания, сокращая время достижения равновесного водонабухания.

В статье [150] предложены резины на основе СКЭПТ-50, содержащие в качестве водонабухающего наполнителя ПАА. Показано, что добавление полиакриламида, глицерина и этиленгликоля улучшает технологические свойства эластомерных композитов, ускоряет процесс водонабухания на начальных этапах. Максимальная степень набухания (по массе) такой резины по истечении четырех суток экспозиции в воде составляла 300 %.

Авторами изобретения [151] разработана композиция, которая наряду с СКЭП, включает металлсодержащие полифункциональные соединения (такие как алкилметакрилаты, ацетаты, карбоксилаты, сульфонаты, сульфаты, фосфиты), суперабсорбент (Na-ПА, K-ПАА), а также диакрилат цинка (в

количестве от 0 до 8 % мас.) и другие компоненты. Эта композиция обладает повышенной способностью к набуханию в воде, рассолах и других водных растворах. Однако эластомер, содержащий большое количество суперабсорбента, не обладает достаточной долгосрочной физической стойкостью.

Изучению способности эластомерных материалов на основе СКЭП впитывать воду и нефтепродукты посвящено исследование [152]. В ходе работы использованы такие водонабухающие агенты, как NaКМЦ и комбинация сополимеров акриламида и акрилата калия. Полученные результаты показали, что максимальное увеличение объема образцов составило 1250 % при взаимодействии с водой, 280 % в 10 %-ном растворе хлорида натрия, 210 % в 22 %-ном растворе хлорида натрия, а также 70 % и 80 % в нефтебуровой системе "Полиэконол-Флора".

В работе [153] представлены набухающие свойства резины на основе СКЭПТ при разных температурно-временных условиях. Набухающий эластомер демонстрировал заметное увеличение объема при повышении температуры испытания и уменьшении концентрации соли. При исследовании было обнаружено, что степень сжатия резины увеличивается с повышением температуры и длительности испытаний.

1.3.6 Набухающие резины на основе смесей каучуков

Ряд исследований [154-156] был направлен на разработку водонабухающей резины с хорошими набухающими и прочностными характеристиками на основе смеси бутадиен-нитрильного, изопренового, бутадиенового и этиленпропиленового каучуков. В качестве ВНН использованы ПАА и натриевые соли полиакрилата. При температуре 70° в системе нефти и воды (соотношение 1:1) изменение объема резины составляло через 24 часа от 120 % до 130 %, а через 240 часов оно достигает значений от 250 % до 275 %.

Условная прочность при растяжении составила 7,7-8,0 МПа, тогда как у прототипа эта характеристика имела значение 12,2 МПа.

В работе [157] в качестве полимерной основы использовано сочетание БНК и хлорированного ПЭ. В качестве набухающего наполнителя использовался сшитый сополимер малеинового ангидрида и изобутилена, а также сополимер винилового спирта и акриловой кислоты. Увеличение объема образцов, погруженных в воду, составляло от 100 до 3000% в зависимости от минерализации среды. Стоит отметить, что образцы, увеличившиеся в объеме на 200 %, имеют твердость в диапазоне 20-40 единиц Шора.

В патенте [158] протестированы резины на основе комбинации БНК с содержанием НАК от 17 до 20 %, хлоропренового каучука, акрилатного каучука AR22, бутадиенового каучука СКД, акриламида и полиакрилата натрия. Условная прочность таких композиций составила от 5,1 до 5,4 МПа. Степень набухания этих композиций в воде при 70 °С достигла 130 % через 3 суток и 270 % через 10 суток.

В работе [159] предложена резиновая смесь с использованием комбинации НК и БНКС-18 (1:1), с разбухающим эффектом в жидкости на основе 26 %-го хлорида кальция и бурового раствора "ПОЛИЭМУЛЬСАН". Основной наполнитель состоит из асбеста хризотилового, который растворен в расплаве эпоксидной смолы-(ε-капролактама) с производными пара-фенилендиамина. Условная прочность материала при растяжении имела значение от 5,1 до 7,2 МПа, а после выдержки в течение 60 суток набухание резины составило от 33 % до 72 %.

Для достижения большей универсальности в создании водонепроницаемых эластомеров авторы исследований [151, 160] предлагают использовать комбинации БНК и СКЭП в различных пропорциях с добавлением в качестве водопоглощающей добавки карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

В работе М.А. Ваниева с сотр. [161] описано влияние водонабухающих реагентов на степень набухания полярных (БНК) и неполярных (СКЭПТ)

каучуков в водопроводной воде и 10% растворе хлорида натрия. Результаты показали, что наибольшая степень набухания достигается у резин, наполненных сополимерами NaКМЦ и акриламида. Максимальная степень набухания достигалась через 2-3 сут. и составила 45-70%.

Группа китайских ученых во главе с Dongya разработала новый вид термопластичных вулканизатов, которые обладают свойством набухать в воде [162, 163]. В состав этих вулканизатов входят ПЭВД, ХПЭ, БНК и ПВХ. Для придания набухающих свойств использовали сшитый полиакрилат. Результаты показали, что при увеличении содержания сшитого полиакрилата через 55 час. степень набухания составила 956 %, а через 200 час. достигла 2400 %.

В работах [33, 164, 165] М.Ф. Галиханова с коллегами проведены исследования, позволившие рассматривать для разработки водонефтенабухающих пакеров термоэластопласты на основе композиции БНК, ПЭ, ПВА. В качестве набухающего компонента были использованы крахмал и NaКМЦ. Определение сорбционных свойств ТПЭ показало, что составы, содержащие 52,5% NaКМЦ, имеют степень набухания в воде 28 %мас. Исследователи также показали, что электретное состояние предлагаемых композиций замедляет процесс набухания ТЭП в воде на начальной стадии. Это может быть полезным при использовании материала в скважинном оборудовании, так как помогает предотвратить быстрое набухание.

Авторами [166] разработан водонабухающий пакер, который изготовлен на основе наирита с использованием этиленвинилацетата (ЭВА), содержащий серную вулканизирующую систему и КМЦ в качестве вспомогательного наполнителя. Увеличение размеров эластомерных образцов составило в воде 175 % за 23 сут. Зафиксировано увеличение размеров на 120% за 23 сут. в модельной среде, состоящей из смеси «нефть + вода». В данном случае состав включал 50 % мас. ЭВА и 50 % мас. резиновой смеси на основе наирита с меркаптановой вулканизирующей системой и КМЦ.

В работах [167-169] предложены водонабухающие рецептуры на основе НК. Авторы в качестве набухающего наполнителя использовали сополимер этилена с винилацетатом, а также акрилат натрия, сшитый полиакрилат натрия, блоксополимер полиэтиленоксида и полибутилакрилата, смешанный с полиэтиленгликолем, и привитый сополимер крахмала с полиакриламидом и бентонит в рецептурах этих резин.

В работах Пучкова А.Ф., Спиридоновой М.П. с сотр. [170-173] представлены эластомерные композиции для манжет пакерных устройств, обеспечивающих повышение работоспособности в разных зонах пакера на основе фторкаучуков (СКФ-26), бутадиенитрильных (БНКС28), изопреновых каучуков, в том числе натурального (НК-RSS-1), содержащих водонабухающий полимер – карбоксиметилцеллюлозу, минеральные наполнители – асбест и бентонит, модифицированных функционально-активными соединениями лактамсодержащими комплексами (ЛК). ЛК повышают прочностные показатели резин, обеспечивают хорошее диспергирование наполнителей, повышают эффективность вулканизационной сетки, в частности, обеспечивают совулканизацию частиц наполнителя с эластомерной матрицей.

В патенте [175] предложена резина для водонабухающих пакеров, которая включает диметилсилоксановый каучук марки СКТН-Г и NaКМЦ. Техническое преимущество изобретения заключается в том, что оно позволяет замедлить время набухания. При соприкосновении с пластовой водой в течение 30 сут. этот пакер достигает степени набухания 350-410 %.

В таблице 1.4, представленной в обзоре Новакова И.А. с сотр. [174], доступна информация о вариантах водонабухающих резин. Основное внимание уделено каучукам общего назначения. Но в представленных материалах не обсуждается вопрос прочности и долговечности водо- и нефтенабухающих резин.

Таблица 1.4 – Анализ составов основных компонентов водо- и нефтенабухающих резин

Эластомерная матрица	Набухающий наполнитель	Степень набухания, %
БНКС	Сополимер крахмала и акрилонитрила. Сополимер винилацетата, поливинилпироллидин.	500
БНК с хлорированным полиэтиленом	Сшитый сополимер малеинового ангидрида. Сополимер винилового спирта и акриловой кислоты.	100–3200
БНК	Полигидроксиэтилметакрилат	17
БНК	Акрилатный сополимер. Карбоксиметилцеллюлоза.	1000
ГБНК	Карбоксиметилцеллюлозы натриевая соль, сшитый полимер полиакриловой кислоты	250-450
БНКС-28АМН	Сшитый полиакриламид	500
Сополимер этилена с винилацетатом БНК	Крахмал и Na-карбоксиметилцеллюлоза	28
БНК	Сополимер акриламида с акрилатом натрия	150–250
БНК	Целлюлоза	600–700
БНК	Полиакриламид (ПАА); поливиниловый спирт (ПВС); Na-карбоксиметилцеллюлоза; сополимер акриламида с N,N'-диметиламинопропилметакриламидом. Сополимер ПАА с N,N'-диметиламинопропилметакриламидом и итаконовой кислотой; декстрин; хитозан.	200
СКЭПТ	Сшитый ПАА	70
СКЭПТ	Сшитый полиакрилат и силикагель	100 – 600
СКЭПТ	-	30–900
СКЭПТ-50	ПАА	300
СКЭПТ	Полиакрилат натрия, ПАА	25-500
СЭВА и хлоропрен	Карбоксиметилцеллюлоза	105-120
СКМС-30	Сэвилен и транс-полинонборнен	190-215

В статье [176] предлагается использовать гидрофобный полидиметилсилоксановый каучук совместно с гидрофильной полиакриловой кислотой, которая частично нейтрализована гидроксидом натрия. Материал, однако, имеет неудовлетворительные физико-механические свойства из-за наличия границ раздела фаз между полиакриловой кислотой и

полидиметилсилоксановым каучуком, обусловленную их термодинамической несовместимостью. На степень набухания и эластичность данного композита положительное влияние оказывает добавление компатибилизатора аминокпропилтриэтоксисилана и гидроксида натрия.

В исследовании Wei Han и Youhong Tang [177] предложено использовать силиконовый каучук вместе с ПАА и наполнителями из галуазитных нанотрубок. Нанонаполнитель положительно сказался на механических свойствах конечного изделия и снизил количество вымываемого полиакриламида из резиновой матрицы.

В исследовании [178], проведенном Ушмариным Н.Ф., Сандаловым С.И. с соавторами, изучены вулканизаты, состоящие из комбинации карбоцепных каучуков СКИ-3 и СКМС-30 АРК, технологических добавок и наполнителей с добавлением сэвилена и транс-полинонборборнена, выдержанных в нефти при 100 °С в течение 10 суток. Авторы установили, что степень объемного набухания резины достигает 190-215 %.

В работе [179] предлагается для улучшения способности резин к поглощению воды вводить в композицию гидрофильные волокна, полученные с использованием электроспиннинга, как внутренних водопроводящих каналов. Суперабсорбирующие волокна, содержащие гиперразветвленный полимер, претерпевают процесс электроформования, чтобы создать паутиноподобные многомасштабные структуры и увеличить площадь поверхности.

Исследователями [180] предложены водонабухающие эластомеры для использования в средах с высоким содержанием солей. Для их создания использован нанокомпозитный микрогель, синтезированный методом суспензионной полимеризации акриловой кислоты и акриламида. Эти материалы способны увеличиваться в объеме на 100 % в течение суток в растворах 10 %-ного CaCl_2 .

Предложена [181] резиновая композиция, которая набухает в воде и обладает стабильными свойствами при повышенных температурах. Основной

резиновый компонент выбирают из группы, состоящей из ГБНК, эпихлоргидринового каучука, акрилатного каучука, акрилонитрил-бутадиенового каучука, хлоропрена, НК, СКЭПТ. Гидрофильный полимер на основе этиленоксида содержит по меньшей мере одну функциональную группу: гидроксильную, карбоксильную, эпоксидную, аминную, оксимную, виниловую, оксазолиновую, ангидридную или амидную.

Компания Halliburton имеет патент на использование различных типов каучуков и водонабухающих реакционных композиций [182] в «зонтичном» варианте. Эта технология достигается путем создания верхнего слоя резины из различных материалов, таких как полиэтилен, полипропилен, фторэластомер, фторполимеры, фторполимерные эластомеры, политетрафторэтилен, сополимеры тетрафторэтилена и пропилена, полиамидимид, полиимид, полифениленсульфид или их комбинации.

В работе содержатся сведения [183] о резинах, разработанных для использования в водонабухающих низкотемпературных и термостойких прокладках. Эти материалы способны функционировать в пресной воде и минерализованной воде. Авторы не указывают тип используемого каучука, вероятно, из-за его коммерческой конфиденциальности. Проведенные стендовые испытания показали, что данные обладают способностью к самовосстановлению. В качестве набухающего компонента в составе водонабухающей резиновой смеси использован ПВС. время разбухания – 37 час.

1.4 Выводы по главе 1 (выбор направления исследования)

Разработка составов ограниченно набухающих в воде резин сопряжена с решением ряда технических задач, вызванных сложной природой адсорбции и десорбции воды набухающими наполнителями. Одна из задач в области разработки набухающих резин заключается в обеспечении их стабильной и надежной работы в течение длительного времени в условиях агрессивной

химической среды и повышенных температур. Решение этой задачи напрямую связано со свойствами используемых эластомеров и гидрофильных добавок.

В качестве последних предлагается использовать несколько классов полимеров: карбоксиметилцеллюлозу и ее производные, сшитый полиакриламид и его сополимеры, сшитые полиакрилаты натрия и калия, сшитые сополимеры крахмала, а также некоторые неорганические абсорбенты.

Использование в качестве наполнителя ПАА и его производных обеспечивает набухание резин. Однако серьезным недостатком сшитых полиакриламидов следует считать низкую совместимость с каучуковыми матрицами. К недостаткам карбоксилированной целлюлозы относится хорошая растворимость в воде. Кроме того, в литературе неоднократно фиксируется недостаточная прочность резин при высокой степени их наоления. И то, и другое показывает актуальность поиска хорошо совместимых с эластомерной матрицей малорастворимых термостабильных гидрофильных добавок.

Гипотеза исследования заключалась в возможности повышения прочностных характеристик путем использования в качестве набухающего наполнителя малорастворимой в воде порошковой лигноцеллюлозы и частично карбоксиметилированной лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных растений. Существенным преимуществом прекурсоров на основе недревесного сырья является их широкая доступность в различных регионах мира. По сравнению с коммерческими источниками целлюлозы и КМЦ, получаемыми из древесины, они являются ежегодно возобновляемыми и имеют невысокую цену. В качестве прекурсора набухающего наполнителя выбор был остановлен на соломе овса, риса, люцерны, как наиболее крупнотоннажных.

Достаточно простые технологии получения лигноцеллюлозы из недревесного сырья освещены в работах Минакши с сотр. [184], Адинуграха с сотр. [185], Пушпамалар с сотр. [186], Дебердеева Т.Р. с сотр. [187, 188]. Содержание в выделяемых продуктах небольшого количества лигнина, основным компонентом которого является полимерная форма замещенных

фенолов и их эфиров [189] (рис. 1.12), служит положительным фактором, поскольку известно, что замещенные фенолы являются эффективными стабилизаторами для полимеров и полимерных материалов [190].

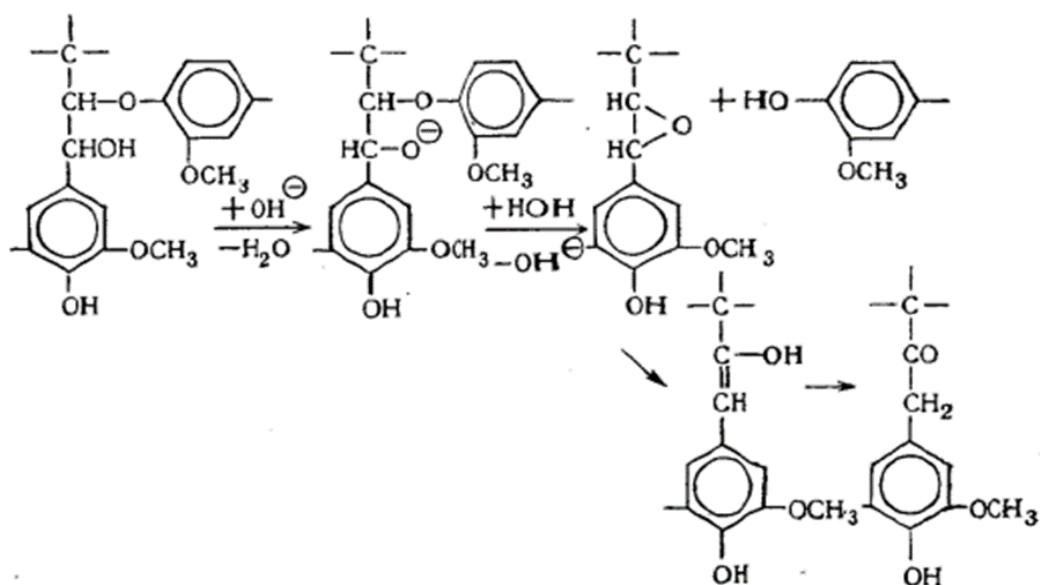


Рисунок 1.12 – Общий фрагмент химической структуры лигнина

Известно также, что модифицированные лигнины, используемые в резинах, повышают её прочностные характеристики, что связывают с возможностью образования дополнительных химических и донорно-акцепторных связей между каучуковой матрицей и лигнином. Трудности использования лигнина в полимерных материалах связаны с их плохим распределением, обусловленным их сетчатой структурой и высокой молекулярной массой. В процессе щелочной варки соломы, как было определено в ряде работ [191-193], происходит деструкция алкиларильных простых эфирных связей, что приводит к снижению молекулярной массы и разрушению трехмерной сетки.

Согласно литературным данным, в составе ограниченно набухающих резин, предназначенных для использования в условиях повышенных температур и контакта с агрессивными средами, в том числе углеводородными, наиболее часто используют термостойкий бутадиен-нитрильный каучук (БНК), который

обладает устойчивостью к воде, смазкам, минеральным и синтетическим маслам, алифатическим углеводородам, дизельному топливу.

БНК могут содержать от 15 до 50% звеньев нитрила акриловой кислоты (НАК). С увеличением содержания НАК повышаются прочностные свойства, твердость, износостойкость, стойкость к набуханию в алифатических углеводородах и стойкость к тепловому старению. В то же время существенно снижаются эластичность, повышается теплообразование при многократных деформациях [194, 195]. С увеличением количества звеньев НАК снижается количество двойных связей в полимере, что сопровождается снижением плотности химически сшитых цепей. Т.е. при выборе марки каучука следует соблюдать баланс между этими свойствами. С учетом литературных данных для проведения исследований в данной работе был выбран каучук марки БНКС-28 АМН.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристики исходных веществ

В работе использован бутадиен-нитрильный каучук марки БНКС-28 АМН производства АО «Красноярский завод синтетического каучука» (ТУ38.30313-2006), соответствует характеристикам, приведенным в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики БНКС-28АМН (ТУ38.30313-2006)

Показатель	Значение
Внешний вид	От светло-желтого до темно-коричневого цвета
Плотность при 20°C, г/см ³	0,962
Вязкость по Муни, 100°C	50÷70
Мас. доля нитрила акриловой кислоты, % мас.	27÷30
Содержание двойных связей, % мас.	18

Характеристики ингредиентов базовой резиновой смеси (БРС) (без ВНН) представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Ингредиенты базовых резиновых смесей

Наименование ингредиента	НТД	Основные характеристики, назначение
Сера (S ₈)	ГОСТ 127-76	t _{пл} =112,8 °C, ρ=1960–2070 кг/м ³ . Вулканизирующий агент
Стеариновая кислота (C ₁₇ H ₃₅ COOH)	ГОСТ 6484-96	t _{пл} =69 °C, ρ=850÷990 кг/м ³ . Вторичный активатор вулканизации и пластификатор
Технический углерод (П 324)	ГОСТ 7885-86	ρ=1700 кг/м ³ . Активный наполнитель
Оксид цинка (ZnO)	ГОСТ 202-84	t _{пл} =1880 °C, ρ=5500 кг/м ³ , размер частиц 0,11÷0,33 мкм. Активатор серной вулканизации.
2-Меркаптобензотиазол (C ₇ H ₅ NS ₂)	ГОСТ 739-74	t _{пл} =180,2÷181,7 °C. Ускоритель вулканизации средней активности.

Характеристики пластификаторов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристики применяемых пластификаторов

Наименования	НТД	Основные характеристики
Флотореагент оксаль (Т-92)	ТУ 20.14.60-029-05766801-2016	Смесь производных 1,3-диоксанов (основной компонент – симметричный формаль-4-метил-4-гидроксилэтил-1,3-диоксана) [196]
Эпоксидированное соевое масло (ЭСМ)	ТУ 6-10-722-72	Содержание эпоксидных групп 6,5÷7,5г O ₂ /100г

В качестве водонабухающих наполнителей (ВНН) использованы:

- *натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы* (ТУ 2216-047-97457491-2011).

Марка «Полицелл КМЦ 9В» (полимерный простой эфир целлюлозы и натриевой соли гликолевой кислоты $[C_6H_7O_2(OH)_{0,1}(OCH_2COONa)_{0,9}]_n$,

- *порошковая целлюлоза из хлопка и порошковая лигноцеллюлоза (ЛЦ) из соломы люцерны, овса, риса* (образцы получены по методикам [52, 197]. Образцы и характеристики порошковой образцов из соломы люцерны, овса и хлопка предоставлены Момзяковой К.А (табл. 2.4).

Таблица 2.4 – Характеристики использованной порошковой лигноцеллюлозы

Вид растительного сырья	ЛЦ-Рис	ЛЦ-Люцерна	ЛЦ-Овес	Ц-Хлопок
Компоненты	Содержание, %			
α-целлюлоза	89,2	83,0	77,0	95,6
Лигнин	6,7	14,5	7,0	-
Смолы и жиры	0,1	0,24	1,8	-
Зольность	3,9	5,5	8,9	0,2
Степень полимеризации	70	67	65	80

Образцы и характеристики порошковой лигноцеллюлозы из соломы риса получены автором по методике [52]. Содержание в образце ЛЦ-Рис альфа-целлюлозы (ГОСТ 6840-78 «Целлюлоза. Метод определения содержания альфа-целлюлозы»), лигнина (ГОСТ 11960-79 «Полуфабрикаты волокнистые и сырье из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения лигнина»), смол и жиров (ГОСТ 6841-77 «Целлюлоза. Метод определения смол и жиров»), зольности (ГОСТ 18461-93. «Целлюлоза. Метод

определения содержания золы»), степени полимеризации (ГОСТ 9105-74 «Целлюлоза. Метод определения средней степени полимеризации») проведены согласно указанным методикам. Характеристики представлены в таблице 2.4.

Образцы ЛЦ из соломы недревесных с/х культур подвергали карбоксиметилированию. Характеристики использованных реактивов и растворителей при карбоксиметилировании ЛЦ представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Реактивы для проведения процесса карбоксиметилирования целлюлозы

Наименования	НТД	Основные характеристики
Натр едкий (NaOH)	ГОСТ 4328-77	$t_{пл}=1388\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho=2020\text{ кг/м}^3$.
Гидроксид калия (KOH)	ГОСТ 24363-80	$t_{пл}=1327\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho=2044\text{ кг/м}^3$.
Этанол (C ₂ H ₅ OH)	ГОСТ 5962-2013	$t_{пл}=78,37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho=789\text{ кг/м}^3$.
Изопропиловый спирт (C ₃ H ₇ OH)	ГОСТ 9805-84	$t_{пл}=82,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho=886\text{ кг/м}^3$.
Гексиловый спирт (C ₆ H ₁₃ OH)	ГОСТ 30333-2007	$t_{пл}=157\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho=814\text{ кг/м}^3$.
Гептиловый спирт (C ₇ H ₁₅ OH)	ГОСТ 31340-2013	$t_{пл}=176\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho=823\text{ кг/м}^3$.
Монохлоруксусная кислота (ClCH ₂ C(O)OH)	ГОСТ 5836-51	$t_{пл}=63\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип}=189,3\text{ }^{\circ}\text{C}$
Уксусная кислота (CH ₃ COOH)	ГОСТ 19814-74	$t_{кип}=118,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho=1055\text{ кг/м}^3$.

2.2 Методика карбоксиметилирования порошковой лигноцеллюлозы

Для карбоксиметилирования порошковой лигноцеллюлозы (ЛЦ) из соломы однолетних с/х растений использовали СВЧ-печь (модель MOW 9811, 900 Вт, Japan), мощность излучения варьировали от 210 до 500 Вт.

Синтез проводили в две стадии в круглодонной колбе из кварцевого стекла, снабженной перемешивающим устройством. На первой стадии реакционную смесь, включающую ЛЦ (5 г), алкиловый спирт (50 мл) (гидромодуль 1:10) и щелочь (NaOH или KOH) (4,1 г), активировали МВИ в течение 30-120 сек (скорость перемешивания 450 об/мин). После активации реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, затем добавляли МХУК (6,9 г). Далее реакционную массу перемешивали в течение 30 мин. при комнатной температуре, после чего снова подвергали воздействию МВИ. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали 70%-ным раствором этанола,

в который добавляли несколько капель ледяной уксусной кислоты для нейтрализации щелочи. Осадок сушили в термощкафу при 100 °С до постоянной массы.

Количество карбоксильных групп в полученных продуктах определяли методом титриметрического анализа [198]. Для этого навеску продукта (~1,5 г) высушивали в термощкафу при 105 °С до постоянной массы. Высушенный продукт переносили в колбу объемом 500 мл, приливали 150 мл 0,1 М раствора хлороводородной кислоты и перемешивали 15 мин. Осадок отфильтровывали, промывали на фильтре небольшими порциями дистиллированной воды (общий объем промывной воды не менее 250 мл). Полноту удаления хлороводородной кислоты определяли в последней порции фильтрата по индикатору метиловому оранжевому. Если раствор имел красную окраску, то проводили дополнительную промывку. Отмытый и отжатый осадок переносили в предварительно взвешенную на аналитических весах колбу объемом 500 мл. Колбу с отжатой целлюлозой взвешивали на аналитических весах. По разнице взвешиваний оценивали массу впитанной целлюлозой воды.

После взвешивания в колбу приливали 100 мл 0,01 М раствора ацетата цинка (AcZn) и перемешивали массу в течение 30 мин. После перемешивания содержимое фильтровали. Аликвоту фильтрата объемом 20 мл отбирали и переносили в колбу для титрования, добавляли 80 мл дист. воды, 10 мл ацетатного буферного раствора и несколько капель ксиленового оранжевого. Титрование вели 0,01 М раствором Трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) до перехода окраски в ярко желтый цвет. Параллельно в тех же условиях титровали аликвоту объемом 20 мл раствора AcZn (холостая проба). Единица измерения - мэкв/100г.

2.3 Расчет совместимости бутадиен-нитрильного каучука с набухающими полимерами и пластификаторами

Расчет параметров растворимости δ проводили по методу Гильдебранда–Скетчарда [199], используя уравнение (2.1).

$$\delta = \frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \times \sum \Delta V_i}, \quad (2.1)$$

где ΔE_i вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько Ван-дер-Ваальсовый объем молекулы меньше мольного объема; ΔV_i Ван-дер-Ваальсовый объем повторяющихся звеньев компонентов; N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

Термодинамическая совместимость β рассчитана по формуле (2.2).

$$\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (2.2)$$

где δ_1 параметр растворимости БНКС-28 АМН, δ_2 параметр растворимости набухающего наполнителя (или пластификатора).

2.4 Подготовка компонентов и приготовление резиновой смеси

Резиновую смесь готовили в две стадии. На первой стадии смешивали на лабораторных вальцах ПД 160/160 ингредиенты базовой резиновой смеси (табл. 2.6). Базовую резиновую смесь (БРС) выдерживали в течение 1 сут., далее смешивали в приставке пластикордера Brabender «Plasti – Corder® Lab-Station» с набухающим наполнителем при температуре 60 °С 3 мин. В ряде опытов при смешивании ВНН с БРС использовали пластификатор.

Таблица 2.6 – Базовая рецептура (без набухающего полимерного наполнителя) резиновой смеси

№ п/п	Ингредиент	Мас.ч.	Масса, г
1	Каучук (БНКС-28АМН)	100,0	650,2
2	Сера (S ₈)	1,5	9,75
3	Оксид цинка (ZnO)	5,0	32,5
4	Стеариновая кислота	1,5	9,75
5	2-меркаптобензотиазол	0,8	5,2
6	Технический углерод П-324	45,0	292,6
Итого		153,8	1000

Водонабухающие наполнители предварительно подвергали фракционированию ситовым методом, сушили в термошкафу при температуре

105°C 3 час. (до постоянной массы). Использовали фракцию ВНН с размером частиц 0,5-1 мм.

2.5 Методы исследования

2.5.1 ИК-спектроскопия

Функционально-групповой анализ исходной лигноцеллюлозы из соломы однолетних с/х культур и карбоксилированной лигноцеллюлозы проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра «Nicolet iS10» (Thermo Fisher Scientific, США) [200]. Измерения проводили в диапазоне от 600 до 4000 см⁻¹, разрешение спектра – 2 см⁻¹, в атмосфере воздуха, кристаллы ZnSe. Использован метод спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

2.5.2 Рентгеноструктурный анализ

Структурные характеристики ЛЦ и карбоксилированной лигноцеллюлозы определены методом рентгеновской дифракции (XRD; Rigaku, MiniFlex 600) (рис. 2.1). Материал анода: стандартная отпаянная рентгеновская трубка: *CuKα*. Номинальный режим работы источника рентгеновского излучения: 40 кВ /15 мА. Измерения проводили со скоростью 2°/мин и шагом 0,01°. Для расшифровки использовалась база данных PDF-2.

Индекс кристалличности образцов (I_{cr}) рассчитывали методом Сегала по формуле [201]:

$$I_{cr} = \frac{I_{002} - I_A}{I_{002}}, \quad (2.3)$$

где I_{002} – интенсивность дифракции рентгеновских лучей при $2\theta = 5 - 60^\circ$; I_A – интенсивности рассеяния при $2\theta = 19^\circ$.

Средний размер кристаллов рассчитан по формуле Дебая-Шеррера [202].

$$D = k \lambda / \beta \cos \theta, \quad (2.4)$$

где $k=0,94$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, β - уширение линии на половине максимальной интенсивности (FWHM), θ - угол Брэгга (в радианах).

Полимер обычно состоит из кристаллических областей, распределенных в массе аморфного вещества. Рентгенограммы таких образцов представляют собой рентгенограмму кристаллического вещества, которая налагается на широкий размытый фон.

2.5.3 Сканирующая электронная микроскопия

Распределение ВНН и морфологию резиновых смесей исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7800F (Jeol, Акисима, Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 1,0–1,5 кВ. Образцы для исследования (сколы) получали методом хрупкого разрушения при температуре жидкого азота.

2.5.4 Термогравиметрический анализ (ТГА)

Термостойкость ЛЦ и карбоксиметилированной лигноцеллюлозы оценивали в диапазоне температур 30–500 °С с использованием термического анализатора STA 6000 (PerkinElmer, США) при скорости нагрева 5 °С/мин.

2.5.5 Определение вязкости резиновой смеси по Муни

Вязкость резиновой смеси по Муни определяли на приборе Mooney Viscozimeter–UGT7080S2 фирмы GOTECH (Тайвань) при 100 °С. Использовали большой ротор, прогрев образца составлял 1 мин. до запуска ротора при температуре 100 °С, показания прибора снимали на 4 минуте.

2.5.6 Определение оптимума вулканизации и вулканизация композитов

Оптимальное время вулканизации резиновых смесей определяли на реометре MDR-3000A фирмы GOTECH (Тайвань) при температуре 160-170 °С. Для проведения анализа брали навески резиновой смеси массой 7 г, которые помещали на электрообогреваемый диск прибора. С помощью самописца автоматически вычерчивалась кинетическая кривая. На оси ординат откладывается напряжение сдвига.

В качестве основных показателей определяли: 1. Минимальный крутящий момент, $M_{\min}$, Н*м, характеризующий минимальную вязкость образца.

2. Максимальный крутящий момент, $M_{\max}$, Н*м, характеризующий жесткость вулканизата.

3. Время начала вулканизации t_s , мин, определяемое по шкале времени от начала записи кривой до момента времени, соответствующего изменению $M_{\min}$ на 0,2 номинала.

4. Оптимальное время вулканизации $t_{c(90)}$, мин, определяемое по шкале времени от начала записи кривой до момента времени, соответствующего достижению значения крутящего момента (2.5).

$$M_{90} = M_{\min} + 0,9 \Delta M, \quad (2.5)$$

где $\Delta M = M_{\max} - M_{\min}$.

5. Скорость вулканизации вычисляли по формуле (2.6).

$$V = 100 / (t_{c(90)} - t_s), \quad (2.6)$$

Для вулканизации резиновых смесей применяли гидравлический пресс с электрообогревом с нижним расположением гидроцилиндра. Пресс-формы располагали между стальными обогреваемыми плитами в несколько этажей. Пресс имеет минимальное прессовое усилие 1 М*Н и плиты размером 600х600х36 мм. Температура вулканизации составляла 160-170 °С, давление вулканизационного пресса составило 19,6 МПа, время вулканизации 10-15 мин. Толщина пластин 2 мм.

2.5.7 Физико-механические испытания вулканизатов

Упруго-прочностные свойства оценивали согласно ГОСТ 270-81 по показателям условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и относительного остаточного удлинения, которые определяли на разрывной машине ТРМ-П 50 С1 Tochline (НПО «Точприбор», Россия) при скорости растяжения 500 мм/мин и температуре (23 ± 2) °С.

Условную прочность при растяжении вычисляли по формуле (2.7).

$$f_p = P_p / (d * b_0), \quad (2.7)$$

где P_p – нагрузка, при которой наступает разрыв, Н; d – среднее значение толщины образца до испытания, м; b_0 – ширина образца до испытания ($6 \cdot 10^{-3}$) м. Твердость по Шору А определяли по ГОСТ 263-75 с помощью твердомера ТШ-200; эластичность по отскоку определяли по ГОСТ 27110 на маятниковом упругомере (маятник Шоба).

2.5.8 Определение гидронабухающих свойств резин

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Для определения сорбционных свойств образцов вулканизовали диски диаметром 10 мм, высотой 10 мм с массой $1,0 \pm 0,1$ г, взвешиваемые с точностью до 0,0002 г.

Степень набухания резины определяли по изменению массы образца по формуле (2.8), а также по изменению объема образца по формуле (2.9).

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} * 100\%, \quad (2.8)$$

где, m – масса набухшего образца, m_0 – масса исходного образца;

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} * 100\%, \quad (2.9)$$

где, V – объем образца набухшего, V_0 – объем исходного образца.

Для испытаний использовали хлоридно-натриевую пластовую воду (табл. 2.7) и модельные водные растворы различной минерализации (табл. 2.8).

Таблица 2.7 – Физико-химические свойства пластовой воды Ромашкинского месторождения

№ р-р	Плотность, кг/м ³	Показатели химического анализа					
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺ , K ⁺
1	1157	139	0,7	0,2	11	3	70
2	1070	59	-	-	5	2	34

Таблица 2.8 – Состав модельных водных растворов различной минерализации для испытаний сорбционной способности резин (Имитация по рекомендации ПАО «ТАТНЕФТЬ»)

№ р-р	Минер. состав	Содержание ионов, г/л							Плотность, кг/м ³
		Na ⁺ (K ⁺)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Сумма	
1	Модельный раствор (I)	59	11	-	110	-	-	180	1100
2	Модельный раствор (II)	26	12	-	62	-	-	100	1060

ГЛАВА 3. СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА, НАПОЛНЕННЫХ НАБУХАЮЩИМ ПОЛИМЕРОМ [203-210]

В базовом составе резиновых смесей использовали серную вулканизирующую группу и усиливающий наполнитель технический углерод. В качестве водонабухающего наполнителя (ВНН) использовали порошковую лигноцеллюлозу из соломы однолетних с/х культур. В качестве контрольного ВНН использовали промышленный образец NaКМЦ.

Анализ литературных данных показал, что для создания водонабухающих резин, включающих карбоксилированную целлюлозу, целесообразно применять ВНН в количестве от 100 мас.ч. до 250 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука [37].

В данной работе количество лигноцеллюлозных наполнителей составляло 150 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука (50 мас. ч. ВНН на 50 мас.ч. базовой резиновой смеси), размер частиц 0,5-1 мм. Выбор соотношения и размера частиц базировался на данных работ [33-37], где было показано, что при дальнейшем увеличении количества ВНН прочностные свойства вулканизата резко падали.

3.1 Расчет совместимости бутадиен-нитрильного каучука с целлюлозосодержащими наполнителями и пластификаторами

Важным критерием при создании рецептур резин является выбор совместимых с каучуком ингредиентов. Особенно важно учитывать этот момент при создании резин на базе нескольких полимеров и использовании пластификатора, поскольку эти компоненты используются в композите в значительных количествах.

Для расчета параметров совместимости химических соединений наиболее часто используют методы Хансена и Гильдебранда-Скетчарда. Согласно теории совместимости благоприятно, если энтальпия смешения компонентов стремится

к нулю, что возможно при максимальной близости параметров растворимости (δ) смешиваемых компонентов [199].

По методу Гильдебранда-Скетчарда квадрат параметра растворимости (δ^2) представляет собой плотность энергии когезии жидкости, то есть величину энергии когезии (ΔE), деленную на мольный объем V : $|V$.

Для расчета параметра растворимости используют уравнение 2.1:

$$\delta = \frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \times \sum \Delta V_i},$$

Термодинамическую совместимость (β), вычисляют по формуле 2.2:

$$\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2,$$

где, δ_1 и δ_2 – параметры растворимости смешиваемых компонентов, вычисляемые по формуле (2.1).

Для полимеров хорошо совместимыми (неограниченно растворимыми) считаются компоненты, у которых разность параметров растворимости менее 0,5.

На базе анализа данных, опубликованных в патентах и научных изданиях, был определен круг рекомендуемых для использования в набухающих резинах пластификаторов (ДОФ, ДОС, ДОТФ, ЭСМ, Т-92) и водонабухающих наполнителей (ПВС, полиакриловая кислота и её натриевая соль, целлюлоза, NaKMЦ, полиакриламиды), и рассчитана их совместимость с БНКС-28 АМН.

Рассчитанные параметры термодинамической совместимости, представленные в таблице 3.1, показали, что ПВС ($\beta=2,72$ МДж/м³) и полиакрилаты ($\beta = 1,82$ МДж/м³) плохо совместимы с БНКС-28 АМН. Целлюлоза и карбоксиметилированная целлюлоза хорошо совместимы с БНКС-28 АМН: величина $\beta < 0,5$ МДж/м³, что указывает на возможность высокой степени наполнения каучуковой матрицы.

Точно рассчитать совместимость лигнина с каучуком затруднительно, поскольку в настоящее время нет полной информации о строении лигнина в составе используемой лигноцеллюлозы. Для расчета был взят наиболее часто

повторяющийся фрагмент, составляющий основу лигнина (табл. 3.1). Согласно проведенному расчету, лигнин ограниченно совместим с БНКС-28 АМН ($\beta = 0,72 \text{ МДж/м}^3$). Учитывая, что содержание лигнина в исследуемых образцах лигноцеллюлозы не превышает 5-7%, используемые лигноцеллюлозы и их карбоксиметилированные производные приемлемо совмещаются с каучуком.

Согласно расчётам, полярные пластификаторы класса сложных эфиров, эпоксицированных масел, диоксановых спиртов имеют хорошую совместимость с каучуком БНКС-28 АМН. Для дальнейшей работы круг пластификаторов был ограничен эпоксицированным соевым маслом и глиоксалем Т-92 (смесь производных диоксановых спиртов). ДОФ, ДОС, ДОТФ не вошли в круг исследования вследствие имеющихся данных о гидролизе сложных эфиров при действии влаги до соответствующих кислот и спиртов (реакция ускоряется кислотами и основаниями). Кроме того, сложные эфиры хорошо растворяются в воде, минеральных маслах, бензине.

Проведены расчеты совместимости БНКС-28 АМН с композицией ВНН/пластификатор. Количество пластификатора в рецептуре резиновой смеси составляло в работе 30-50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, что соответствует соотношению в ВНН:пластификатор = $(75 \div 83):(25 \div 17)$, %мас. Согласно проведенному расчету, композиции (ЛЦ/Т-92) и (ЛЦ/ЭСМ) при указанных соотношениях имеют хорошую термодинамическую совместимость с каучуком БНКС-28 ($\beta < 0,5 \text{ МДж/м}^3$).

Полученные результаты указали на возможность создания высоконаполненных лигноцеллюлозой резин с технологическими свойствами.

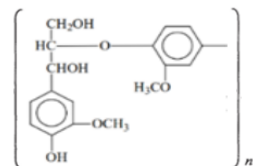
Таблица 3.1 – Значения параметров растворимости и совместимости использованных полимеров

Компонент	Энергия когезии	Ван-дер-Ваальсовый объем	Параметр растворимости	Совместимость компонента с БНКС-28	Совместимость компонента с целлюлозой	Совместимость компонента с Na-КМЦ (0,9)
	ΔE_i , Дж/моль	$NA\Sigma V_i \cdot 10^6$, м ³ /моль	δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	β , МДж/м ³	β , МДж/м ³	β , МДж/м ³
1	2	3	4	5	6	7
БНКС-28 АМН	12116	37,10	18,08	(не применимо)	(не применимо)	(не применимо)
ПВС	11417	42,27	16,43	2,72	-	-
Полиакрилат	7356	25,35	17,04	1,73	-	-
NaКМЦ (расчет на степень замещения 0,9)	21639	117,40	17,88	0,04	-	-
Целлюлоза	18816	51,30	17,90	0,03	-	-
Лигнин *	52532	146,51	18,93	0,72	-	-
ЛЦ-Люцерна	23808	73,04	18,00	0,26	-	-
ЛЦ-Овес	60855	177,27	18,52	0,19	-	-
ЛЦ-Рис	53764	261,72	18,47	0,15	-	-
Карбоксиметил-лигноцеллюлоза (КМЛЦ-Люцерна)	24556	76,58	17,90	0,03	-	-
Карбоксиметил-лигноцеллюлоза (КМЛЦ-Овес)	35991	108,34	18,22	0,02	-	-
Карбоксиметил-лигноцеллюлоза (КМЛЦ-Рис)	30609	93,42	18,10	0,01	-	-

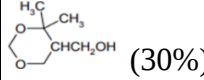
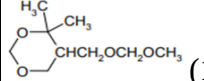
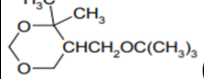
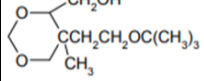
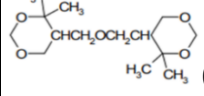
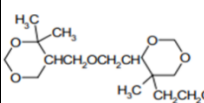
Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7
ДОФ	71551	213,8	18,3	0,04	0,16	0,17
ДОТФ	61529,5	178,3	18,5	0,27	0,36	0,38
Т-92 **	33897	104,70	17,99	0,01	0,01	0,01
ЭСМ [211] ЭЧ=6,8	153701	453,6	18,4	0,10	0,25	0,27
Композиции ВНН:Пластификатор						
Na-КМЦ : Т-92 = 83:17	25865	80,64	17,90	0,03	-	-
Целлюлоза : Т-92 = 83:17	20692	65,96	17,71	0,13	-	-
ЛЦ-Люцерна: Т-92 = 83:17	25521	78,72	18,00	0,01	-	-
ЛЦ-Овес : Т-92=83:17	56272	164,93	18,47	0,15	-	-
ЛЦ-Рис : Т-92=83:17	50386	148,61	18,41	0,11	-	-
Na-КМЦ:ЭСМ =75:25	56590	170,19	18,23	0,02	-	-
Хлопок:ЭСМ= 75:25	51916	156,93	18,19	0,01	-	-
ЛЦ-Люцерна:ЭСМ = 75:25	56279	168,46	18,27	0,04	-	-
ЛЦ-Овес:ЭСМ = 75:25	84066	246,36	18,47	0,15	-	-
ЛЦ-Рис:ЭСМ=75:25	78748	231,61	18,43	0,12	-	-

*Расчет вели по фрагменту



Окончание таблицы 3.1

Компонент	Состав	Энергия когезии	Ван-дер-Ваальсовый объем	Параметр растворимости	Совместимость компонента с БНКС-28	Совместимость компонента с целлюлозой	Совместимость компонента с Na-КМЦ (0,9)
		ΔE_i , Дж/моль	$NA\Sigma V_i \cdot 10^6$, м ³ /моль	δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	β , МДж/м ³	β , МДж/м ³	β , МДж/м ³
** Расчет величины состава Т-92 [189]	 (30%)	20726	68,00	17,40	0,46	0,25	0,23
	 (10%)	26733	68,00	19,8	2,95	3,61	3,68
	 (6 %)	31546	102,60	17,50	0,33	0,16	0,14
	 (6%)	34848	95,30	19,10	1,04	1,44	1,48
	 (38%)	40855	131,40	17,60	0,23	0,09	0,07
	 10%)	54977	156,60	18,70	0,38	0,64	0,67
Σ		33897	104,70	17,99	0,01	0,01	0,01

3.2 Влияние лигноцеллюлозных наполнителей и пластификаторов на процесс вулканизации

В научной литературе [212] предлагается проводить вулканизацию резиновых смесей на основе каучука БНКС при температурах от 150 °С до 170 °С. Наиболее часто используют температуры 160 °С и 170 °С. В работе использованы обе температуры вулканизации.

Реометрические характеристики резиновых смесей определялись на реометре «MDR-3000А». Различие в структуре исследуемых лигноцеллюлозных наполнителей не оказывало существенного влияния на время достижения оптимума вулканизации (t_{90}) при обеих температурах (табл. 3.2, 3.3).

Таблица 3.2 – Реометрические характеристики высоконаполненных резиновых смесей (150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. БНКС) ($T = 170$ °С, $\tau = 30$ мин)

№ обр.	Тип ВНП	t_s , мин	$M_{мин}$, дН·м	$M_{макс}$, дН·м	t_{90} , мин
Без пластификатора					
1	–	1,0	15	44	9,4
2	НаКМЦ	0,8	20	53	9,7
3	Ц-Хлопок	0,8	28	57	9,6
4	ЛЦ-Люцерна	0,8	20	53	9,0
6	ЛЦ-Овес	0,8	28	59	9,6
5	ЛЦ-Рис	1,2	17	48	9,7
Пластификатор Т-92, 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука					
7	–	1,2	13	41	9,8
8	НаКМЦ	1,0	17	47	10,0
9	Ц-Хлоп	1,0	23	51	9,8
10	ЛЦ- Люцерна	1,1	19	50	9,4
11	ЛЦ-Овес	1,5	24	53	9,9
12	ЛЦ-Рис	1,6	14	41	10,1
Пластификатор ЭСМ, 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука					
13	–	2,2	15	47	9,5
14	НаКМЦ	1,2	18	65	9,8
15	Ц-Хлопок	1,5	38	80	9,7

Однако введение лигноцеллюлозных наполнителей сопровождалось возрастанием значений минимального ($M_{мин}$) и максимального ($M_{макс}$) крутящих моментов и вязкости резиновой смеси (табл. 3.3).

Таблица 3.3 - Вязкость резиновых смесей по Муни ML (1+4) 100 °С, усл.ед.

ВНН	Пластификатор		Резиновая смесь АО «Кварт» на основе БНКС
	-	Т-92	Т-92
—	49	44	
NaКМЦ	75	64	
ЛЦ-Овес	181	160	
ЛЦ-Рис	124	100	
Акрилат натрия	-	-	≥260

Повышение вязкости резиновой смеси увеличивает нагрузку на оборудование и, согласно литературным данным [212], может привести к неравномерному распределению ингредиентов. Поэтому, было принято решение о введении в состав ряда резиновых смесей пластификаторов. Круг использованных пластификаторов определен по принципу их совместимости с каучуком и ВНН (раздел 3.1, табл. 3.1), определенным расчетным методом: хорошо совместимы с БНКС и ВНН пластификаторы оксаль Т-92 и эпоксидированное соевое масло (ЭСМ). Оптимальным временем вулканизации при температуре 170 °С для всех резиновых смесей приняли время равное 10 мин. Реверсия в процессе проведения вулканизации в течение 30 мин. не выявлена.

При снижении температуры вулканизации до 160 °С (табл. 3.4) время достижения оптимума вулканизации увеличилось более, чем на 30 %; вязкостные характеристики оставались примерно на том же уровне. Оптимальным временем вулканизации при Т = 160 °С для всех резиновых смесей приняли время, равное 15 мин.

Таблица 3.4 – Реометрические характеристики высоконаполненных резиновых смесей (150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. БНКС) (Т = 160 °С, τ = 30 мин)

№ обр	Тип ВНП	t _s , мин	M _{мин} , дН·м	M _{макс} , дН·м	t ₍₉₀₎ , мин
Без пластификатора					
1	-	1,0	16	45	13,4
2	NaКМЦ	0,8	20	52	13,7
3	ЛЦ-Овес	1,2	25	65	13,6

Окончание таблицы 3.14

4	ЛЦ-Рис	1,3	35	80	13,8
Пластификатор Т-92, 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука					
5	-	1,2	14	38	13,8
6	NaКМЦ	1,4	16	43	14,4
7	ЛЦ-Овес	1,8	16	56	14,1
8	ЛЦ-Рис	1,7	18	60	14,2
Пластификатор ЭСМ, 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука					
9	-	1,8	15	42	13,7
10	NaКМЦ	2,3	18	35	14,8
11	ЛЦ-Овес	2,0	19	54	14,4

3.3 Влияние лигноцеллюлозных наполнителей на физико-механические и сорбционные свойства резины

В настоящее время нет общих требований к прочностным свойствам резин для набухающих пакеров. В текущем разделе рассмотрены физико-механические свойства высоконаполненных лигноцеллюлозными добавками резин, вулканизация которых проведена при 170 °С и 160 °С. В резиновую смесь вводили 150 мас.ч. ЛЦ или NaКМЦ на 100 мас.ч. каучука. Для оценки свойств использованы стандартные методы и методики.

3.3.1 Влияние водонабухающих наполнителей на физико-механические свойства резин

Согласно полученным данным, введение в состав резины ЛЦ или NaКМЦ, приводило, в целом, к снижению условной прочности при растяжении (f_p), относительного удлинения при разрыве (ε), эластичности по отскоку (R) и возрастанию твердости резин по Шору А (HSA) (табл. 3.5).

Резина без ВНН, вулканизацию которой проводили при 170 °С, имела условную прочность при растяжении 14,8 МПа. При наполнении резин ЛЦ их (f_p) снижалась. Следует отметить, что резина, содержащая ЛЦ, имела (f_p) в 2 и более раза выше, чем резина, включающая NaКМЦ, (f_p) которой составила 3,6 МПа.

Таблица 3.5 – Результаты физико-механических испытаний вулканизатов (150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. БНКС) ($T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$) (без пластификатора)

№ обр.	ВНН	Содержание в ЛЦ, %мас.		f_p , МПа	R , %	ε , %	HSA , усл. ед.
		Лигнин	α -целлюлоза				
1	-	-	-	14,8	27	440	67
2	NaKMЦ	-	-	3,6	23	160	87
3	Ц-Хлопок	-	93,2	8,9	20	60	94
4	ЛЦ-Люцерна	14,5	83,0	10,2	20	50	100
5	ЛЦ-Овес	7,0	76,8	12,2	19	30	99
6	ЛЦ-Рис	6,7	89,2	10,7	21	30	88

Сравнение свойств резин, включающих в качестве ВНН Ц-Хлопок и ЛЦ-Овес, позволяло оценить влияние лигнина в составе ЛЦ на свойства резин. Так резина, содержащая Ц-Хлоп или ЛЦ-Овес, имела условную прочность при растяжении 8,9 МПа и 12,2 МПа, соответственно. Этот результат указывает на способность лигнина, содержащегося в ЛЦ, повышать прочностные характеристики резины. Такой факт фиксировался ранее в ряде работ [213], посвященных изучению влияния лигнина на прочностные свойства резин.

Поскольку условия эксплуатации уплотнительных элементов пакерного оборудования предполагают их работу при повышенных температурах, важно было выяснить устойчивость свойств резин к термостарению. Для этого в ходе работы проведено старение резин согласно ГОСТ 270-81 при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 72 час.

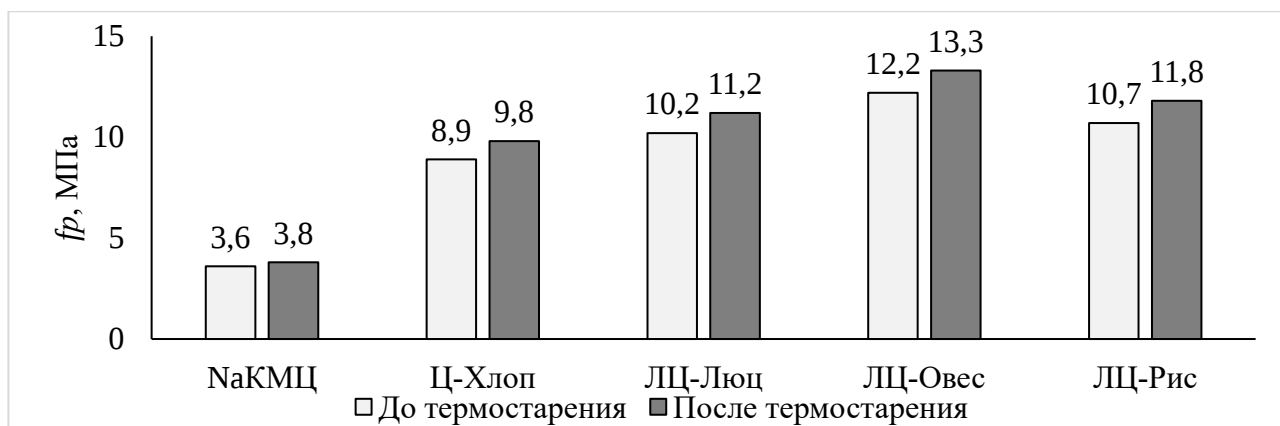


Рисунок 3.1 – Влияние термостарения резин на условную прочность при растяжении (без пластификатора)

Выявлено, что при термоокислительном старении (f_p) резин, включающих ВНН, возрастает (рис. 3.1). Это может быть связано с тем, что при термостатировании происходит образование новых связей за счет функциональных групп ВНН.

Эластичность образцов по отскоку после термоокислительного старения снижается на 5-13 % (рис. 3.2), твердость резин, содержащих ЛЦ, остается практически на уровне значений до старения образцов (снижение на 2-4% находится в пределах ошибки опыта) (рис. 3.3).

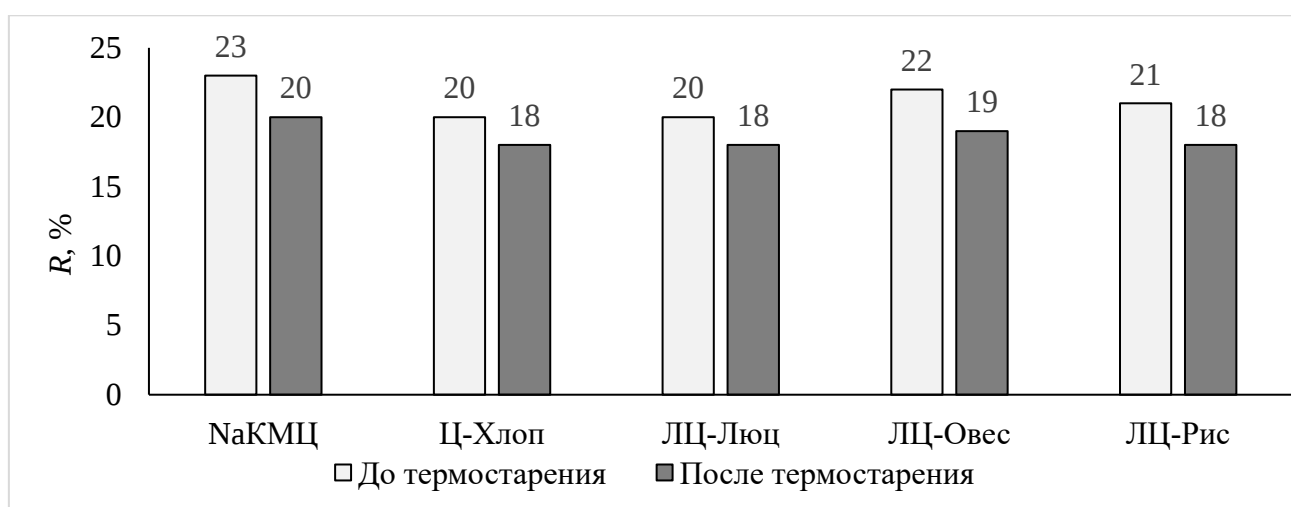


Рисунок 3.2 – Влияние термостарения резин на эластичность по отскоку (без пластификатора)

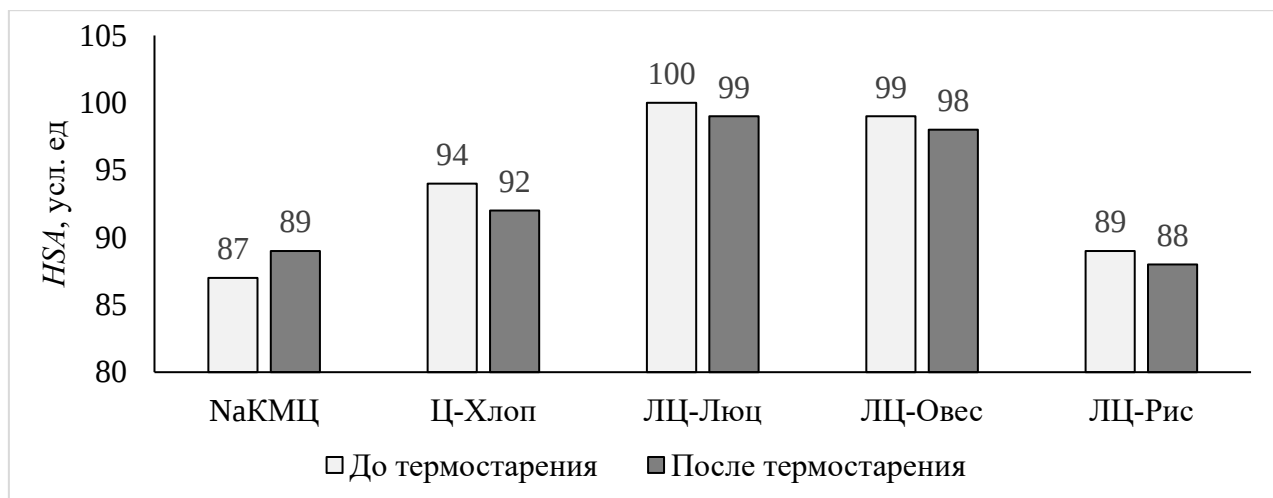


Рисунок 3.3 – Влияние термостарения образцов на твердость по Шору А (без пластификатора)

При введении в состав резины пластификатора Т-92 в количестве 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука (9 %мас. на общее количество резиновой смеси), прочностные характеристики резин ожидаемо снижались (рис. 3.4). В частности, снижение (f_p) резин происходило на 19 % при введении лигноцеллюлозы (ЛЦ-Овес) и на 28 % при введении хлопковой порошковой целлюлозы (Ц-Хлопок), не содержащей лигнина. При этом относительное удлинение при разрыве повышалось на 15-30 % (рис. 3.5). Эластичность по отскоку всех пластифицированных образцов резин повысилась на 8-14 % (рис. 3.6), твердость по Шору А снизилась на 8-21 % (рис. 3.7).

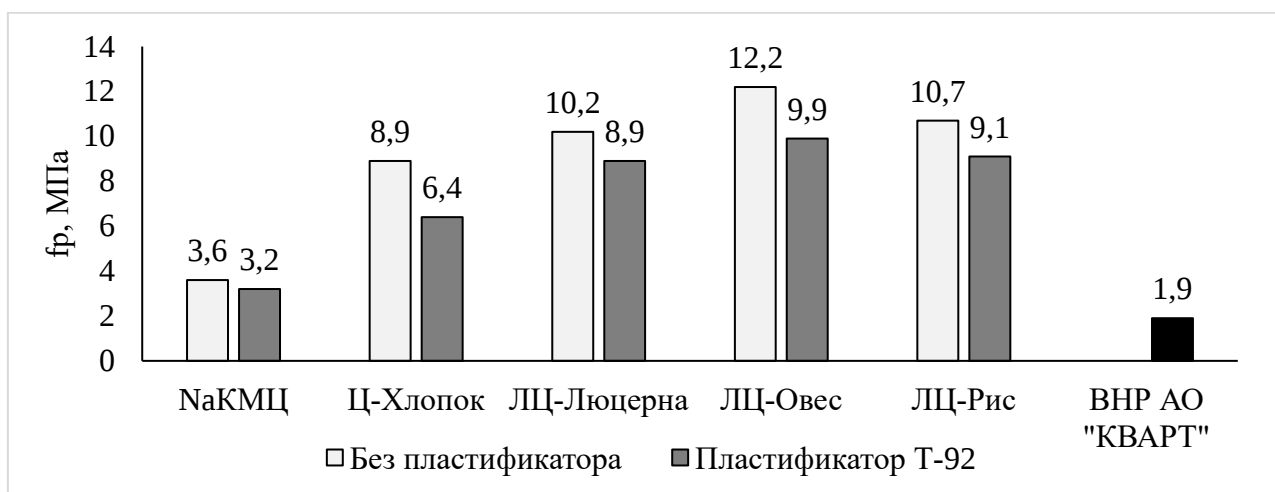


Рисунок 3.4 – Зависимость условной прочности при растяжении резин от типа ВНН и наличия пластификатора Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)

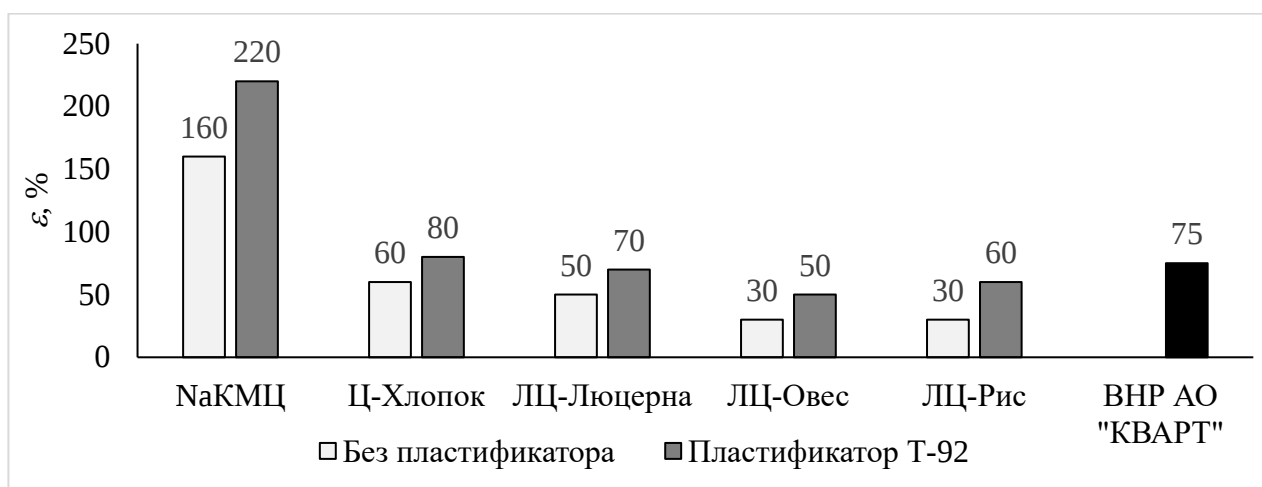


Рисунок 3.5 – Зависимость относительного удлинения при разрыве резин от типа ВНН и наличия пластификатора Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)

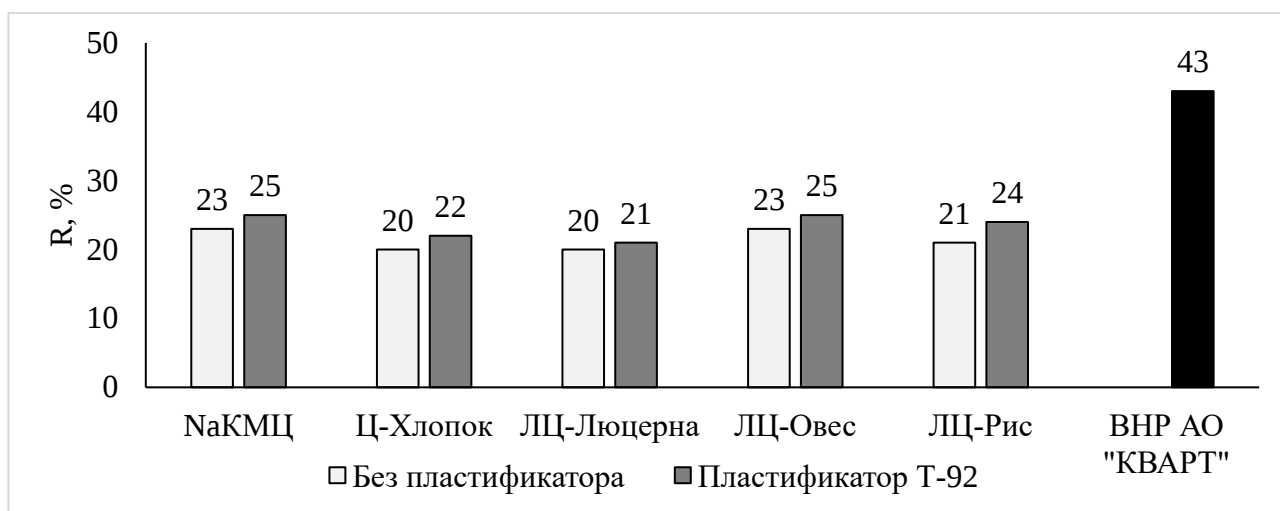


Рисунок 3.6 – Зависимость эластичности по отскоку резин от типа ВНН и наличия пластификатора Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)

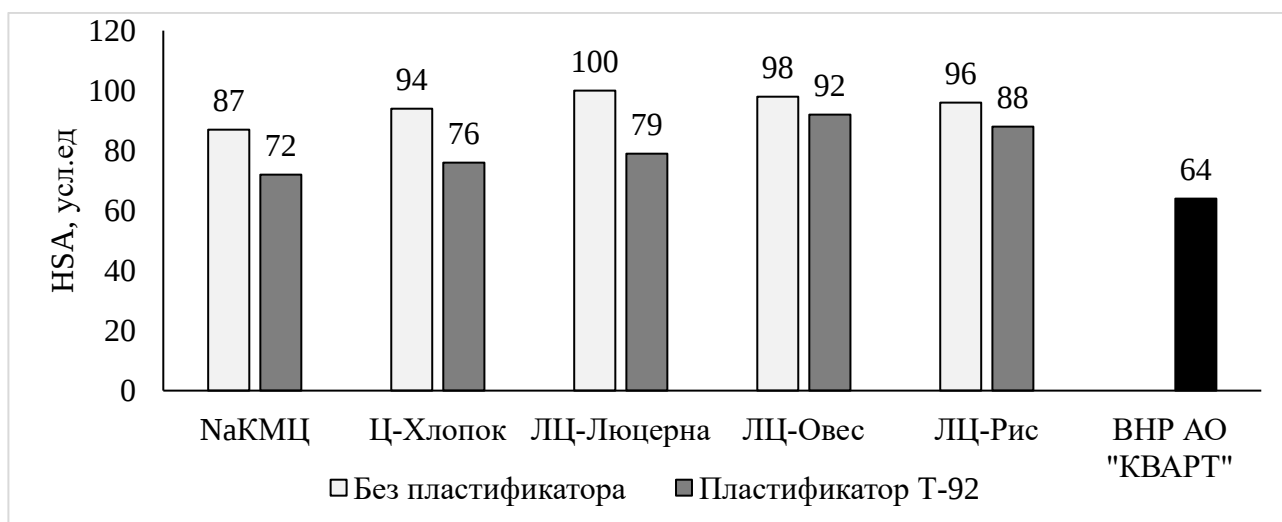


Рисунок 3.7 – Зависимость твердости по Шору А резины от типа ВНН и наличия пластификатора Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)

Интересный результат был получен при использовании в качестве пластификатора ЭСМ (50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука): наблюдалось повышение условной прочности резин при растяжении при использовании ЛЦ. В частности, при наполнении Ц-Хлопок отмечалось возрастание (f_p) от 8,9 МПа (табл. 3.4) до 9,5 МПа (табл. 3.6). В то же время использование в резиновой смеси NaКМЦ сопровождалось снижением (f_p) от 3,6 МПа до 3,1 МПа.

Таблица 3.6 – Результаты физико-механических испытаний вулканизатов, включающих пластификатор ЭСМ. Соотношение 150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. каучука

№ обр.	ВНН	f_p , МПа	R , %	ε , %	HSA , усл. ед.
1	NaКМЦ	3,1	260	14	79
2	Ц-Хлопок	9,5	40	17	91

Было высказано предположение, что это связано с участием ЭСМ в реакции с гидроксильными группами целлюлозы (рис. 3.8). Протекание такого процесса, весьма вероятно, поскольку, согласно литературным данным, взаимодействие гидроксильных групп с оксирановым кольцом протекает в достаточно мягких условиях [214]:

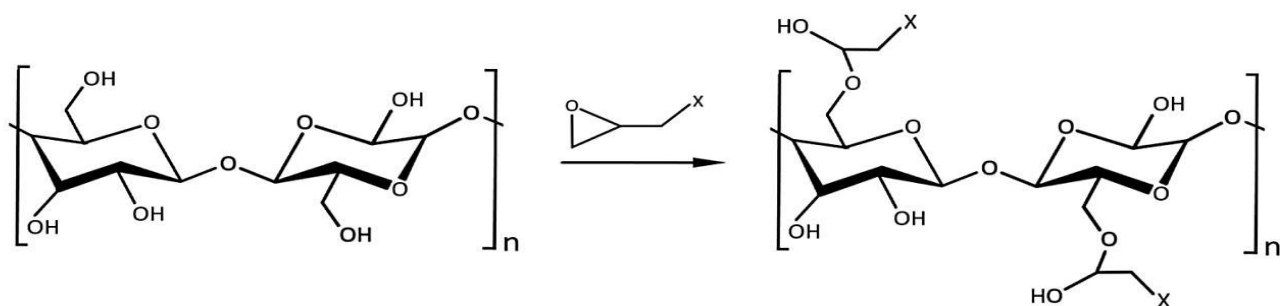


Рисунок 3.8 – Реакция взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными группами целлюлозы.

Для доказательства высказанного положения о взаимодействии ВНН с ЭСМ сняты ИК-спектры (рис. 3.9, 3.10).

Образцы ВНН и ЭСМ термостатировали при 170 °С. Выбор температуры обусловлен условиями вулканизации. В качестве аналитической полосы использована полоса колебаний связей С–О–С оксиранового кольца в области 821 см⁻¹ и простых эфирных связей в области 1150-1060 см⁻¹ [215]. Отмеченное изменение характера и интенсивности пиков связей простых эфиров при термостатировании смеси ЭСМ с целлюлозой при 170 °С указывает на взаимодействие между соединениями (рис. 3.9).

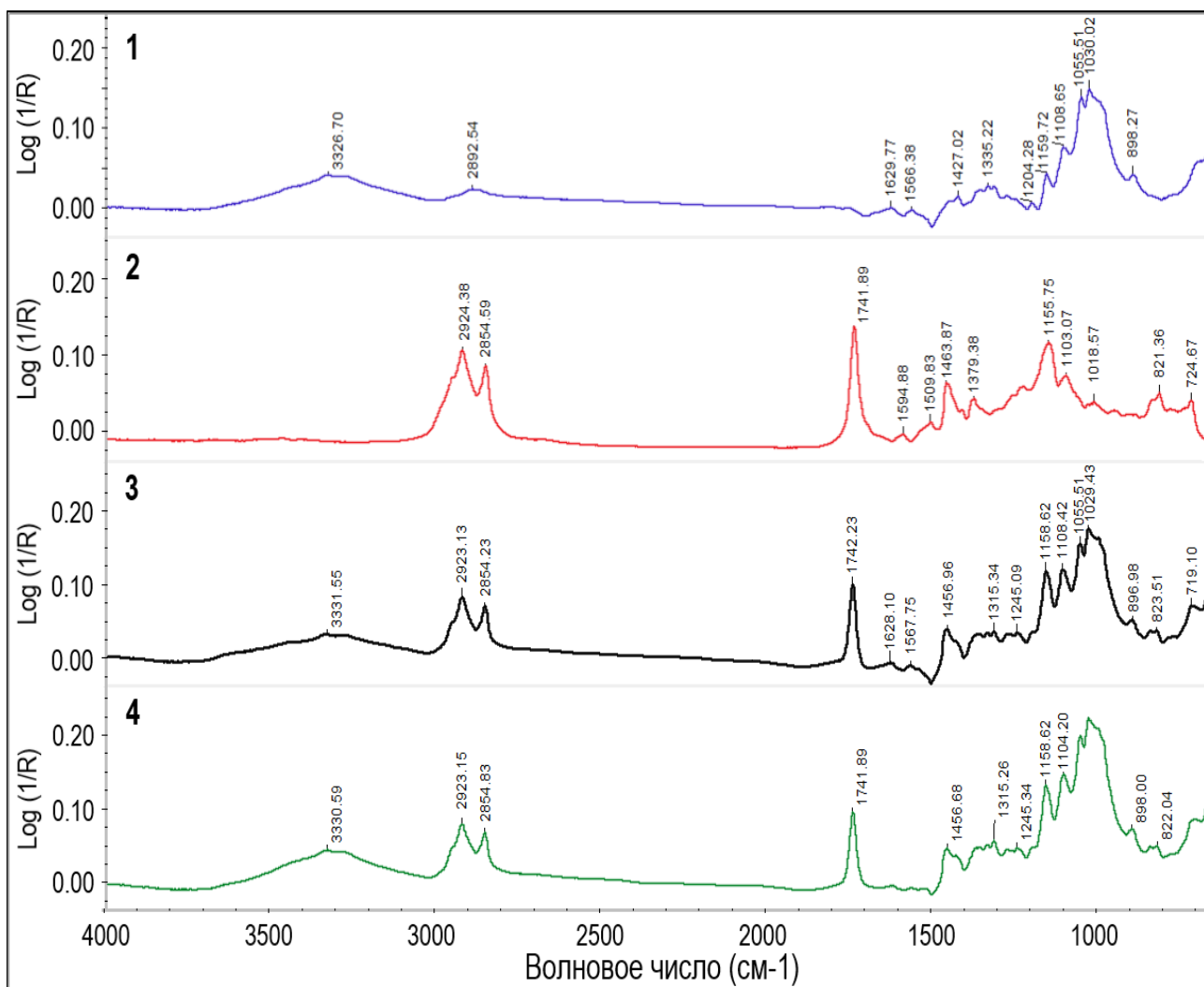


Рисунок 3.9 – ИК-спектры НПВО: Ц-Хлопок (1), ЭМС (2); Ц-Хлопок:ЭМС (75:25) (3) до термостатирования смеси; Ц-Хлопок:ЭМС (75:25) (4) после термостатирования смеси при 170 °С 30 мин.

Малозаметное изменение в ИК-спектрах отмечено при термостатировании смеси ЭМС с NaKMЦ (рис. 3.10). Это может быть обусловлено тем, что практически все наиболее химически активные (гидроксиметильные) НО-группы в положении С₆ цикла целлюлозы замещены в NaKMЦ на карбоксильные.

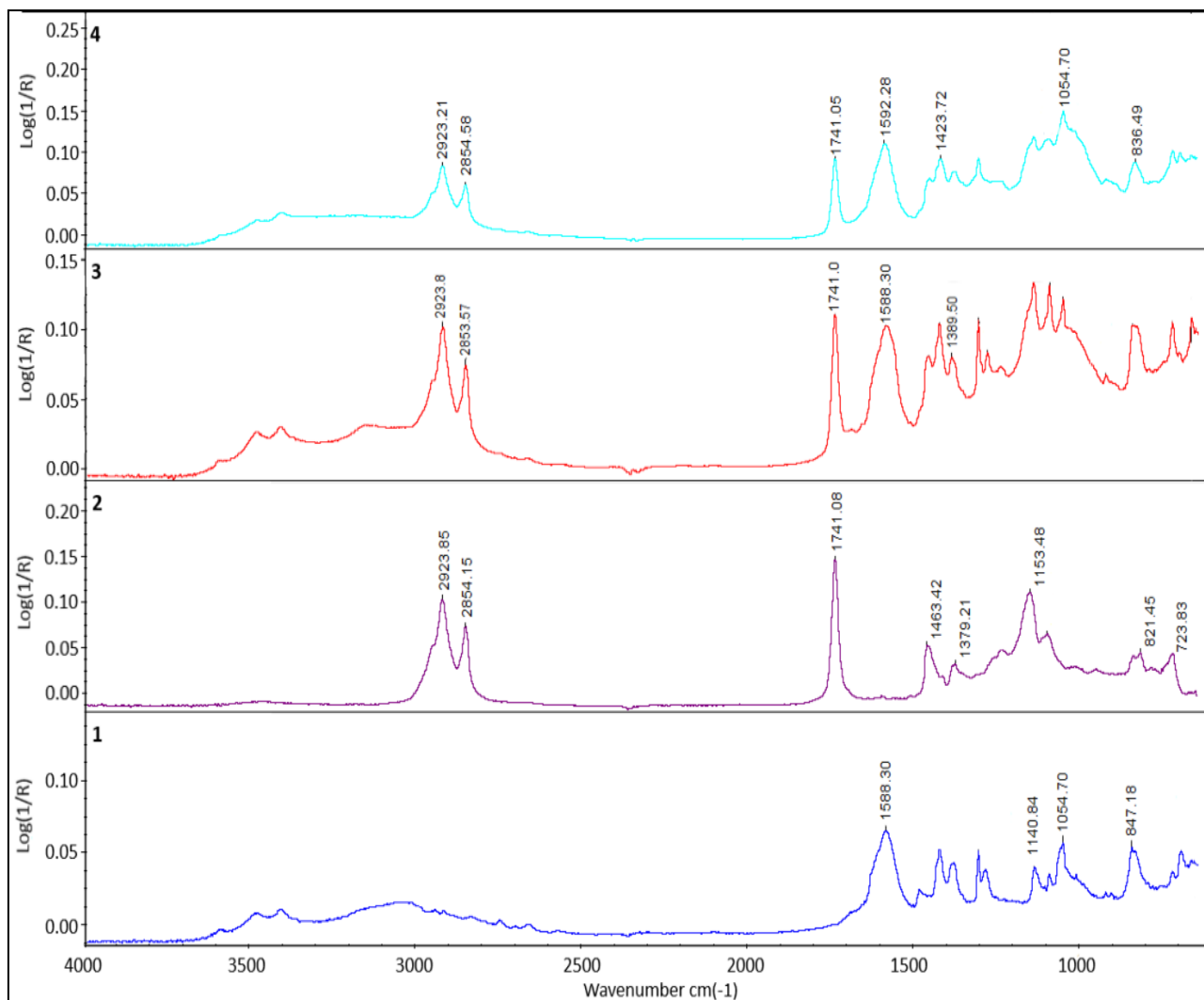


Рисунок 3.10 – ИК-спектры НПВО: NaKMЦ (1), ЭСМ (2); NaKMЦ:ЭСМ (75:25) (3) до термостатирования смеси; NaKMЦ:ЭСМ (75:25) (4) после термостатирования смеси при 170 °С 30 мин.

Термостатирование ЭСМ в этих условиях не сопровождалось изменениями в ИК-спектрах, что исключает процесс гомополимеризации (рис. 3.11). Авторы работы [216] также показали, что ЭСМ термостабильно до 240-260 °С.

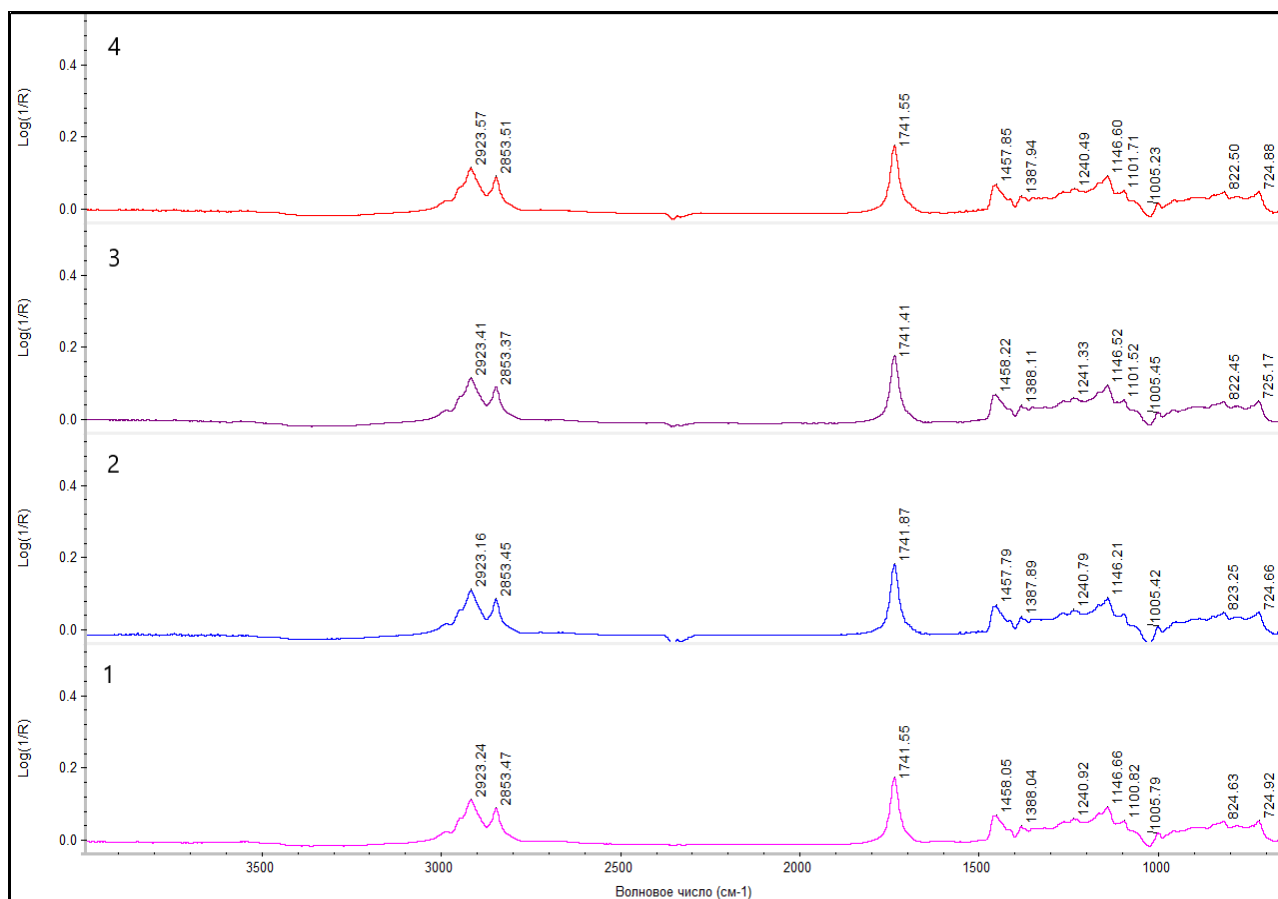


Рисунок 3.11 – ИК-спектры НПВО: ЭСМ (1) без термостатирования, ЭСМ (2) после термостатирования при 170 °С 10 мин; ЭСМ (3) после термостатирования при 170 °С 20 мин; ЭСМ (4) после термостатирования при 170 °С 30 мин.

С целью поиска синергического эффекта проведены физико-механические испытания смесевых композиций ВНН (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Результаты физико-механических испытаний вулканизатов. Соотношение 150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. каучука (Твулк. 170 °С)

№ обр.	Состав ВНН	f_p , МПа	R , %	HSA , усл. ед.
Без пластификатора				
1	NaКМЦ:Ц-Хлоп (50:50)	6,4	21	89
2	NaКМЦ:ЛЦ-Овес (50:50)	8,5	20	94
Пластификатор Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)				
3	NaКМЦ:Ц-Хлоп (50:50)	5,2	23	75
4	NaКМЦ:ЛЦ-Овес (50:50)	7,6	22	82
Пластификатор ЭСМ (50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)				
5	NaКМЦ:ЛЦ-Хлоп (50:50)	7,0	19	91

По результатам физико-механических испытаний резин, наполненных смесевыми композициями ВНН, включающими NaKMЦ и ЛЦ (соотношение 1:1), имели промежуточные значения (fp). Это указывает на то, что комбинация ВНН не обладает синергическим эффектом повышения (fp). Влияние снижения температуры вулканизации до 160 °С на физико-механические свойства резин рассмотрено на примере ЛЦ-Овес и ЛЦ-Рис (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Результаты физико-механических испытаний вулканизатов. Соотношение 150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. каучука (Твулк. 160 °С)

№ обр.	ВНН	fp , МПа	ϵ , %	R, %	HSA, усл. ед.
Без пластификатора					
1	NaKMЦ	3,6	18	310	88
2	ЛЦ-Овес	11,3	20	30	106
3	NaKMЦ : ЛЦ-Овес (1:1)	7,1	19	80	95
4	ЛЦ-Рис	9,9	19	40	94
5	NaKMЦ : ЛЦ-Рис (1:1)	6,2	18	90	91
Оксаль Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. БНКС)					
6	NaKMЦ	3,3	20	340	78
7	ЛЦ-Овес	9,6	19	50	98
8	NaKMЦ : ЛЦ-Овес (1:1)	6,5	19	110	87
9	ЛЦ-Рис	8,7	20	60	86
10	NaKMЦ : ЛЦ-Рис (1:1)	6,1	20	130	86
ЭСМ (30 мас.ч. на 100 мас.ч. БНКС)					
11	NaKMЦ	3,2	19	350	76
12	ЛЦ-Овес	8,6	22	50	93
13	NaKMЦ : ЛЦ-Овес (1:1)	6,2	21	120	88

Эксперимент показал, что снижение температуры вулканизации на условную прочность при растяжении резин, содержащих в качестве ВНН как ЛЦ, так и NaKMЦ, существенно не повлияло (табл. 3.7). Так (fp) для резины, наполненной NaKMЦ составила 3,6 МПа, а ЛЦ-Овес – 11,3 МПа (ЛЦ-Рис - 9,9 МПа). Введение в рецептуру пластификаторов привело к снижению (fp).

Таким образом, замена NaKMЦ на ЛЦ позволяет повысить прочностные характеристики резин, вулканизованных как при 170 °С, так и при 160 °С.

3.3.2 Влияние лигноцеллюлозных наполнителей на набухающую способность свойства резин

На данном этапе работы изучена динамика набухания резин, наполненных ЛЦ, в 10 %-ных водных растворах NaOH, H₂SO₄, NaCl, а также в пластовой воде (согласно ГОСТ). Опыты проводили при комнатной температуре.

Набухание ПЦ связано с проникновением молекул воды внутрь аморфных участков целлюлозы, где они могут образовывать водородные связи с гидроксильными группами целлюлозы.

В ходе проведения опытов выявлено, что первые 3 суток идет быстрый набор массы образцами резин и объема, соизмеримого в процентном выражении с набором массы, вследствие сорбции, то есть одностороннем проникновении молекул растворителя в объем полимера. Далее происходила стабилизация массы образцов и незначительное увеличение объема с течением времени.

Влияние pH среды на степень набухания рассмотрено на примере растворов NaOH и H₂SO₄. Эксперимент показал, что изменение pH среды на степени набухания резин, наполненных ЛЦ, практически не отразилось и составило порядка 12-20 % мас. (рис. 3.11, 3.12, табл. 3.8).

К pH среды, согласно полученным данным, чувствительна карбоксилированная целлюлоза. Масса образца резины, наполненной NaКМЦ, увеличивалась в щелочной среде на 102-110 %, в то время как в кислой среде на 40-46 % (в зависимости от пластификатора).

Такой эффект связан с тем, что в кислой среде карбоксильные группы остаются преимущественно в недиссоциированной форме –C(O)OH. Это приводит к тому, что молекула КМЦ менее поляризована и имеет меньшую способность притягивать воду для набухания. Щелочная среда способствует диссоциации карбоксильных групп до формы –C(O)O⁻. Отрицательные заряды вызывают электростатические силы отталкивания между цепями полимера, что приводит к усилению их способности связывать воду.

Резины, наполненные NaКМЦ, в растворе NaCl имели степень набухания ниже, чем в растворе NaOH (~60% мас. и ~100% мас., соответственно) (рис. 3.12, 3.14). Причина этого заключается в том, что раствор хлорида натрия (и в целом солей металлов) представляет собой нейтральный электролит, который не изменяет pH среды и не вызывает дополнительной диссоциации карбоксильных групп. Кроме того, присутствие большого количества катионов натрия (Na^+) может привести к экранированию отрицательных зарядов на полимере, что уменьшает эффект взаимного отталкивания и снижает степень набухания карбоксилированной целлюлозы.

Набухание резин в пластовой хлоридно-натриевой воде (состав см. в табл. 2.7), содержащей наряду с NaCl карбонат-анионы, катионы Ca^{+2} и K^+ также свидетельствует, что наибольшей способностью к набуханию обладает образец, содержащий NaКМЦ (рис. 3.15). Через 15 суток масса образца резины в пластовой воде увеличивалась на 52-62 %мас. Образцы, содержащие ЛЦ, имели степень набухания порядка 14-20 %мас.

В целом, степень набухания резины, наполненной ЛЦ, в солевых растворах на 30-60% ниже в сравнении со степенью набухания резины, содержащей NaКМЦ (табл. 3.9).

Изменение объема вулканизатов в большинстве исследованных случаев в процентном отношении соизмеримо или несколько выше характеристики степени набухания по массе.

Аналогичная динамика изменения массы образцов, наполненных ЛЦ и NaКМЦ, получена при введении в состав резин наряду с ВНН пластификатора Т-92 или ЭСМ (рис. 3.12-3.15, табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Равновесная степень набухания резин с различными набухающими наполнителями

ВНН	Относительное изменение массы образца, %, ($\pm 2\%$) (через 15 сут.)			Относит. изменение объема образца, % ($\pm 2\%$)	
	NaOH, 10 % р-р	H ₂ SO ₄ , 10% р-р	NaCl, 10% р-р	Пластовая вода (Ромашкинское месторождение)	
Без пластификатора					
NaКМЦ	108	40	63	62	67
Ц-Хлопок	32	13	20	14	13
ЛЦ-Люцерна	31	12	20	14	16
ЛЦ-Рис	31	13	21	16	19
ЛЦ-Овес	32	12	20	12	16
NaКМЦ:Ц-Хлопок (1:1)	55	22	37	29	33
NaКМЦ:ЛЦ-Овес (1:1)	63	22	37	31	34
Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)					
NaКМЦ	105	46	60	57	68
Ц-Хлопок	28	20	20	14	15
ЛЦ-Люцерна	28	14	18	14	17
ЛЦ-Рис	29	15	20	15	19
ЛЦ-Овес	28	20	20	15	19
NaКМЦ:Ц-Хлопок (1:1)	52	22	32	25	29
NaКМЦ:ЛЦ-Овес (1:1)	60	22	35	28	33
ЭСМ (50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)					
NaКМЦ	102	41	56	52	60
Ц-Хлопок	27	20	17	15	17
NaКМЦ:Ц-Хлопок (1:1)	51	31	36	33	26

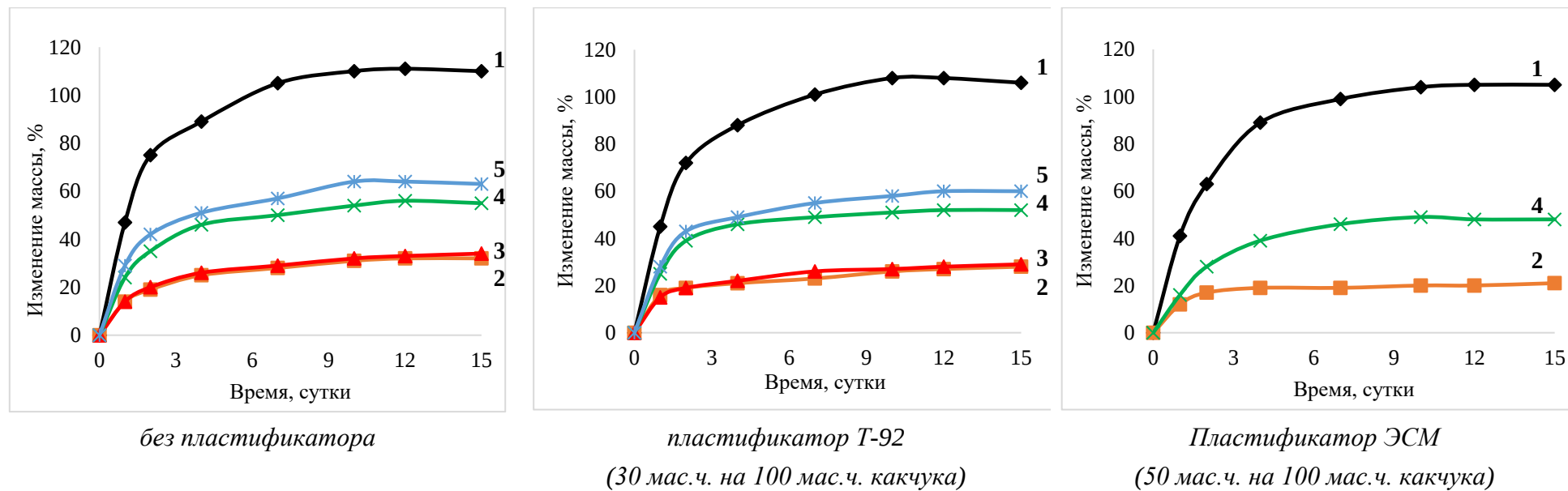
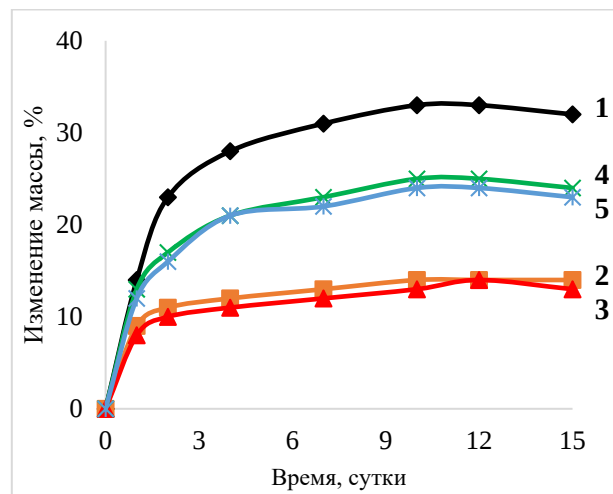


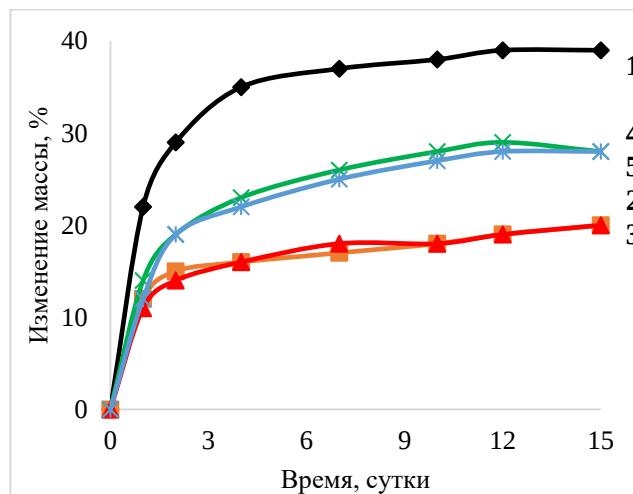
Рисунок 3.12 – Изменение массы резин, содержащих различные типы ВНН, при выдерживании в 10 % растворе NaOH.

ВНН: 1 – NaKMЦ, 2 – Ц-Хлопок, 3 – ЛЦ-Овес, 4 – NaKMЦ:Ц-Хлопок (1:1), 5 – NaKMЦ:ЛЦ-Овес (1:1)



А

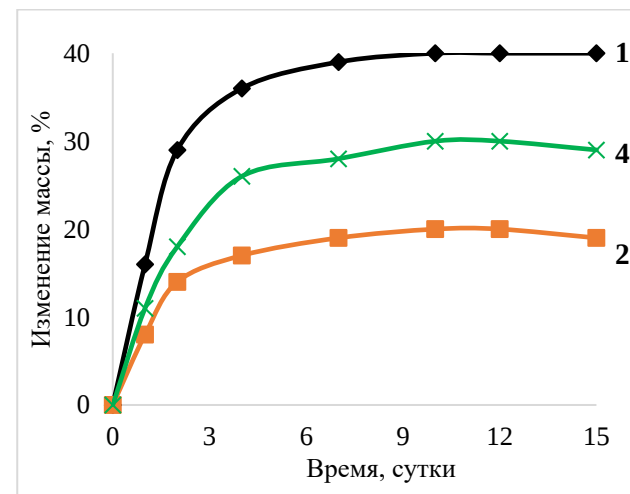
без пластификатора



Б

пластификатор Т-92

30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука



В

пластификатор ЭСМ

50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука

Рисунок 3.13 – Изменение массы резин, содержащих различные типы ВНП, при выдерживании в 10 % растворе H_2SO_4 .

ВНН: 1 – NaКМЦ, 2 – Ц-Хлопок, 3 – ЛЦ-Овес, 4 – NaКМЦ:Ц-Хлопок (1:1), 5 – NaКМЦ:ЛЦ-Овес (1:1)

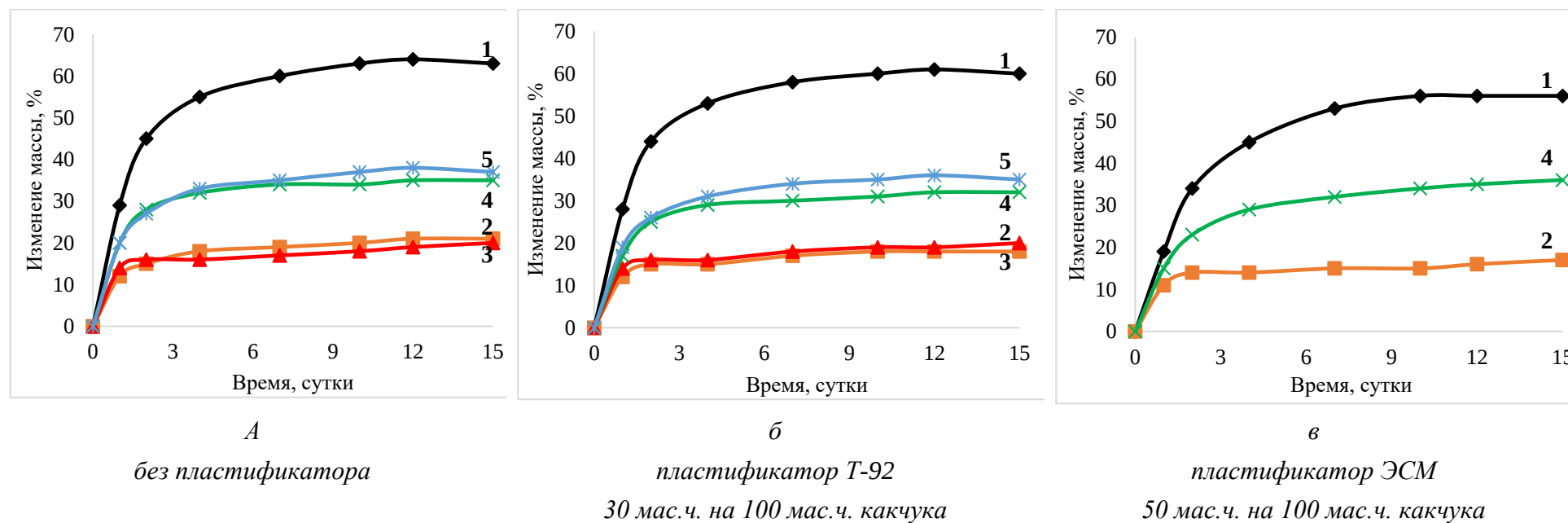


Рисунок 3.14 – Изменение массы резин, содержащих различные типы ВНН, при выдерживании в 10 % растворе NaCl. ВНН: 1 – NaKMЦ, 2 – Ц-Хлопок, 3 – ЛЦ-Овес, 4 – NaKMЦ:Ц-Хлопок (1:1), 5 – NaKMЦ:ЛЦ-Овес (1:1)

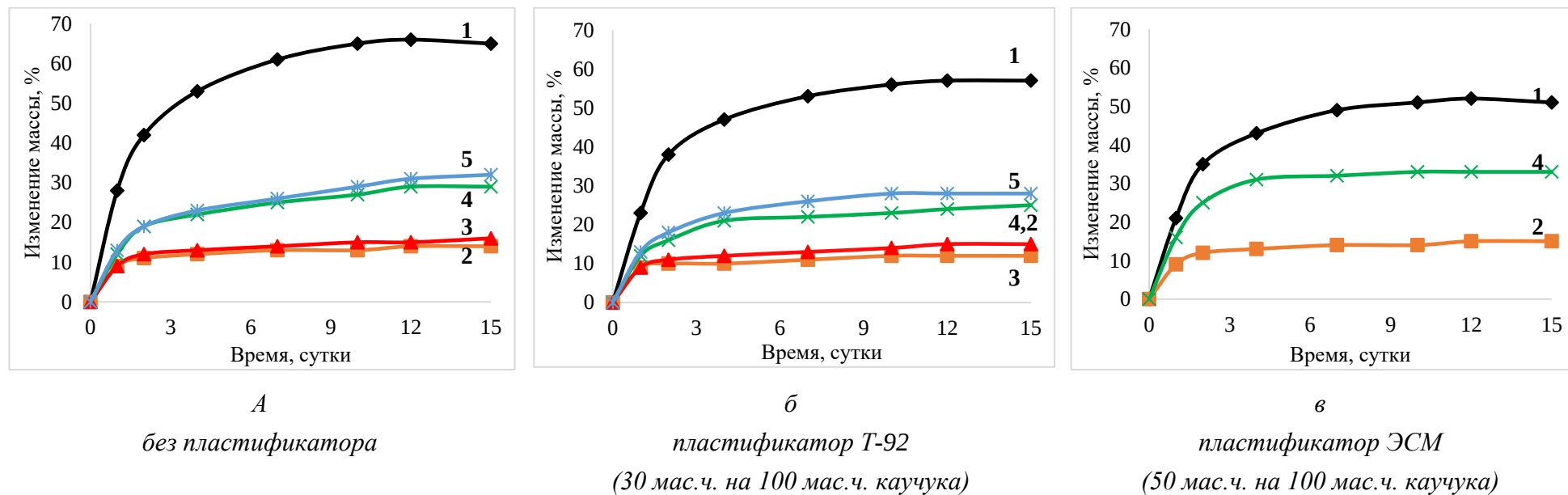


Рисунок 3.15 – Изменение массы резин, содержащих различные ВНН, при выдерживании в пластовой воде (состав см. табл. 2.7). ВНН: 1 – NaKMЦ, 2 – Ц-Хлопок, 3 – ЛЦ-Овес, 4 – NaKMЦ:Ц-Хлопок (1:1), 5 – NaKMЦ:ЛЦ-Овес (1:1)

При снижении концентрации водных растворов степень набухания возрастала (табл. 3.10).

Таблица 3.10 – Равновесная степень набухания резин с различными наполнителями

ВНН	Относительное изменение массы образца, %, ($\pm 2\%$) (через 15 сут.)			
	NaOH, 5 % р-р	H ₂ SO ₄ , 5 % р-р	Модельный солевой раствор (I)	Модельный солевой раствор (II)
Пластификатор Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)				
NaКМЦ	105	64	80	59
ЛЦ-Овес	27	22	28	18
ЛЦ-Рис	30	25	29	20
ЭСМ (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)				
NaКМЦ	101	58	-	-
ЛЦ-Овес	27	22	-	-
ЛЦ-Рис	30	27	-	-

Для определения перспективности практического применения композиций наполнителей NaКМЦ с ЛЦ в составе набухающей резины проведен расчет синергического эффекта по степени набухания.

Количественная характеристика синергизма смеси ингредиентов определена по параметру практического синергизма (S_{np}), который вычислялся по формуле [217, 218]:

$$S_{np} = f_{см.} / f_1^o,$$

где $f_{см.}$ – значение показателя при применении смеси ВНН; f_1^o – значение показателя для более эффективного компонента смеси при концентрации, принятой для смеси ВНН.

Согласно принятым представлениям, при появлении синергизма $S_{np} > 1$. Синергического эффекта при определении как набухающей способности резин в водных средах (табл. 3.9), так и условной прочности при растяжении отмечено не было. Набухающая способность проявилась как аддитивный показатель или несколько ниже аддитивного (табл. 3.10).

Таблица 3.11 – Расчет эффекта синергизма по значению условной прочности при растяжении (по данным таблицы 3.7) и набухающей способности в водных растворах (по данным таблицы 3.9)

ВНН	f_p , МПа	Пластовая вода	Водные 10% растворы		
			H ₂ SO ₄	NaOH	NaCl
Без пластификатора					
NaКМЦ:Ц-Хлоп (1:1)	0,72	0,45	0,5	0,5	0,57
NaКМЦ:ЛЦ-Овес (1:1)	0,70	0,49	0,5	0,57	0,49
Пластификатор Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)					
NaКМЦ:Ц-Хлоп (1:1)	0,81	0,44	-	0,5	0,53
NaКМЦ:ЛЦ-Овес (1:1)	0,77	0,49	-	0,57	0,58
Пластификатор ЭСМ (50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)					
NaКМЦ:Ц-Хлоп. (1:1)	0,74	0,64	-	-	-

Представленные результаты наглядно показали, что наличие карбоксильных групп в целлюлозе повышает степень набухания, а за прочностные характеристики резины, в основном, отвечает некарбоксилированная лигноцеллюлоза.

Таким образом, при полной и частичной замене промышленного NaКМЦ на порошковую лигноцеллюлозу из соломы однолетних сельскохозяйственных культур была решена задача повышения прочностных свойств ограниченно набухающих резин. Однако их сорбционная способность значительно уступала NaКМЦ.

Для решения вопроса повышения набухающей способности было принято решение провести частичное карбоксиметилирование лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных растений и использовать её в качестве ВНН.

ГЛАВА 4. КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ НЕДРЕВЕСНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ [219-224]

4.1 Синтез карбоксиметилированной лигноцеллюлозы и ее свойства

Для карбоксиметилирования целлюлозы применяют монохлоруксусную кислоту (МХУК). В научной литературе описаны различные подходы к процессу карбоксиметилирования целлюлозы, включая использование суспензионных и твердофазных методов. Традиционно карбоксиметилирование целлюлозы проводят в присутствии щелочного катализатора в жидкой водно-спиртовой среде (i-бутанол, i-пропанол, этанол) при температуре 70-80 °С в течение 3-4 час. с использованием натриевой щелочи [225-228]. NaOH действует как активатор, ослабляя водородные связи внутри кристаллитов целлюлозы, делая тем самым отдельные полимерные цепи доступными для равномерного химического модифицирования (рис. 4.1). Кроме того, щелочь повышает нуклеофильность гидроксильных групп целлюлозы [229,230]. Процесс является многостадийным. На каждой стадии регулируют pH реакционной среды (до pH 8-11).

Наиболее подробно процесс карбоксиметилирования описан в работах Пушпамалар [231], П. Рахтанапун с сотр. [232], А.Х. Сапутра с сотр. [233], М. С. Ясмин с сотр. [234], Ибикунле с сотр. [235]. Реакцию проводили в течение 3-4 часов в водно-спиртовых средах (i-бутанол, i-пропанол, этанол) с использованием натриевой щелочи. Авторы [232, 235] сообщили о возможности варьирования степени замещения (СЗ) путем изменения концентрации вводимого раствора NaOH. Более высокое значение СЗ было определено при использовании 30%-ных водных растворов NaOH.

В литературе, в целом, обсуждается вопрос применения для ускорения химических процессов излучений различного диапазона [236-241].

В данной диссертационной работе предложено проводить процесс карбоксиметилирования лигноцеллюлозы в условиях активации излучением

МВ-диапазона. В этом случае можно ожидать не только сокращения времени процесса карбоксиметилирования, но и снижения ММ лигнина, что будет способствовать более равномерному его распределению в композите.

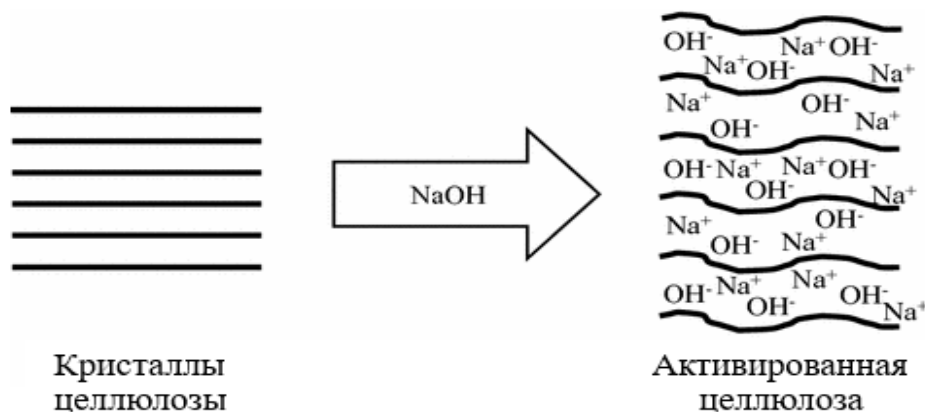


Рисунок 4.1 – Схематическая иллюстрация превращения кристаллитов целлюлозы в активированную целлюлозу водным раствором NaOH

Механизм участия МВИ в органических реакциях до настоящего времени обсуждается [242-244]. В исследовании [245] ускорение гидролиза целлюлозы с разной степенью полимеризации при использовании МВИ объясняется тем, что по сравнению с традиционным нагревом, микроволновое излучение может обеспечить эффективный внутренний нагрев или объемный нагрев внутри активной зоны за счет прямого взаимодействия микроволновой энергии с растворителем, реагентами или катализаторами [246].

Наиболее полно действие МВИ описано в обзоре [247], где указывается на специфические тепловые эффекты, обусловленные природой воздействия МВИ на реакционную систему. При воздействии электромагнитного поля частотой 2450 МГц полярные или поляризуемые молекулы, или ионы вещества ориентируются в соответствии с пульсациями поля. Из-за несоответствия по фазе между колебаниями поля и вращением диполей энергия излучения превращается в кинетическую, происходит разогрев вещества изнутри и во всем объеме равномерно в отличие от традиционного нагрева поверхности при теплопередаче.

При воздействии МВИ на растворы передача энергии осуществляется по двум механизмам: за счет переориентации диполей растворителя и в результате перемещения в нем заряженных ионов растворенного вещества, т.е. посредством вращения диполей и ионной проводимости.

Кроме того, в гетерогенных системах возможны термические эффекты на границе раздела фаз, обусловленные межфазной поляризацией. Различие в способности исходных веществ и продуктов реакции поглощать энергию МВИ может служить причиной возникновения автокаталитических реакций. Там же указано, что в реакциях органического синтеза непосредственное поглощение энергии промежуточным комплексом способствует значительному увеличению выхода продуктов реакции по сравнению с термическим нагревом при той же температуре.

Кроме того, считается, что МВИ способствует разрушению кристаллической структуры целлюлозы, что улучшит эффективный контакт между целлюлозой и МХУК [248].

Исходя из представленных выше литературных данных, реакцию карбоксиметилирования целлюлозы МХУК проводили в полярной среде. В качестве полярной среды использовали ряд спиртов с алкильными радикалами различной длины (i-пропиловый, гексиловый и гептиловый спирты). В качестве исходного сырья использовали лигноцеллюлозные порошки из соломы люцерны, овса и риса, а также порошковую целлюлозу из хлопка. Целлюлозосодержащие реагенты предварительно фракционировали ситовым методом. Использовали частицы с размером частиц 0,5 – 1 мм.

В ходе карбоксиметилирования варьировали время МВ-воздействия и его мощность. Жидкостный модуль составлял 1:10 (на 5 г целлюлозы 50 мл растворителя). Карбоксиметилирование проводили в две стадии. На 1-ой стадии порошковую лигноцеллюлозу обрабатывали КОН (или NaOH) при воздействии МВИ. После чего в реакционную массу вводили МХУК и продолжали процесс при той же мощности излучения. В выделенном продукте методом

титриметрического анализа определяли количество карбоксильных групп согласно принятой методике [гл. 2, раздел 2.2].

Для оптимизации условий карбоксиметилирования варьировали мощность МВИ от 210 до 500 Вт, время облучения на первой и второй стадии – от 30 до 120 сек и длину алкильного радикала спирта.

Схема реакции карбоксиметилирования целлюлозы представлена на рисунке 4.2. Как было отмечено в литературном обзоре, наиболее реакционноспособной является гидроксильная группа у шестого атома углерода, карбоксиметилирование идет по данной гидроксильной группе.

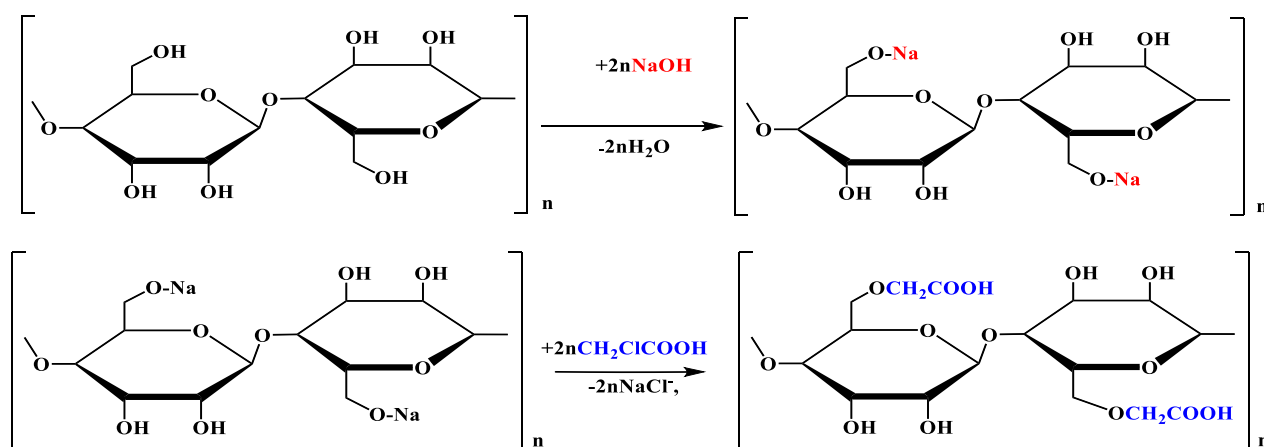


Рисунок 4.2 – Схема карбоксиметилирования целлюлозы

Наличие карбоксильных групп в продукте фиксировали методом ИК–спектроскопии (рис. 4.3–4.5). Измерения проводили в диапазоне от 600 до 4000 см^{-1} . В ИК-спектрах карбоксиметилированных продуктов в диапазоне 3363-3418 см^{-1} зафиксирована широкая полоса поглощения валентных колебаний связей О–Н, участвующих в образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей; полоса валентных колебаний, характерная для карбоксильных групп $>\text{C}=\text{O}$ с максимумом пика в диапазоне 1709-1722 см^{-1} , полоса колебаний ν_a простой эфирной связи (C–O–C) в диапазоне 1023-1061 см^{-1} .

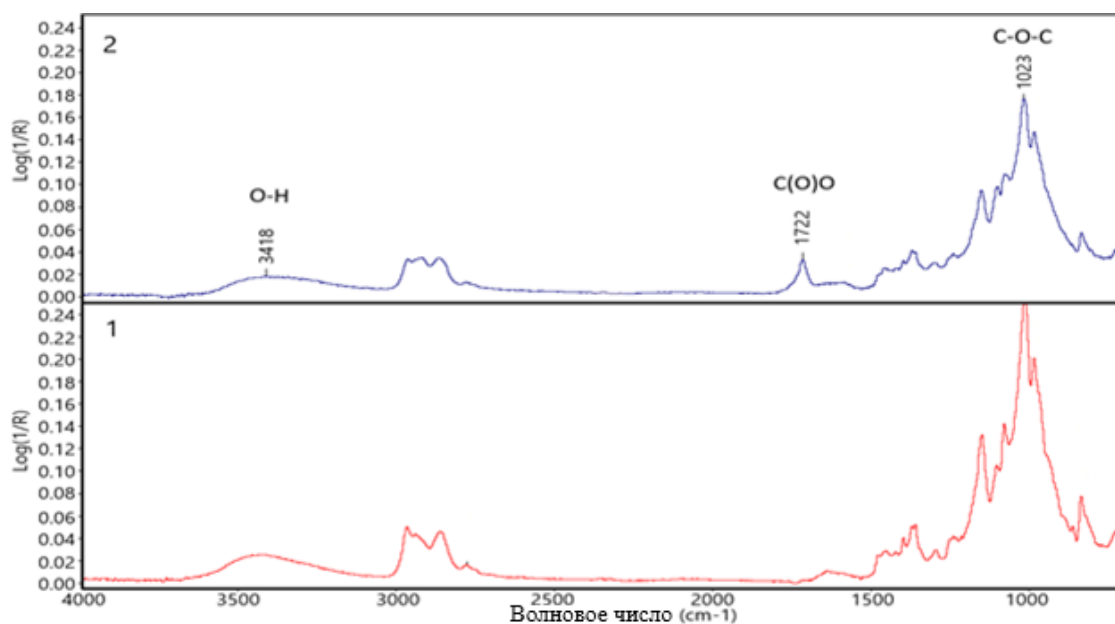


Рисунок 4.3 – ИК спектры (режим НВПО): 1 – лигноцеллюлоза из соломы овса (ЛЦ-Овес); 2 – карбоксиметилированный продукт лигноцеллюлозы из соломы овса (КМЛЦ-Овес)

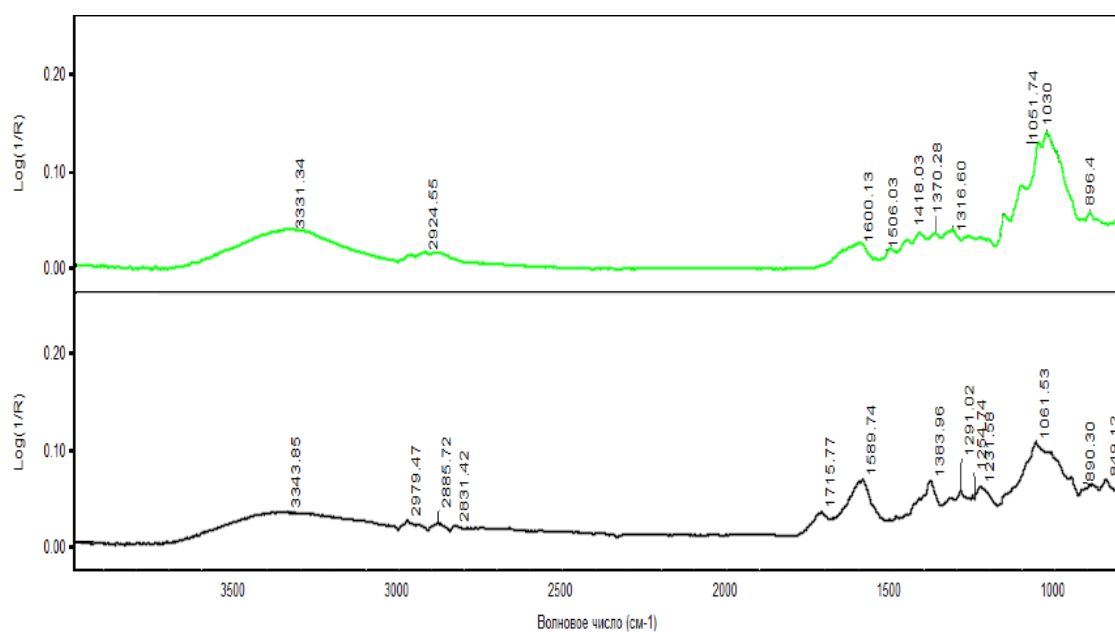


Рисунок 4.4 – ИК спектры (режим НВПО): 1 – лигноцеллюлоза из соломы люцерны (ЛЦ-Люцерна), 2 – карбоксиметилированный продукт лигноцеллюлозы из соломы люцерны (КМЛЦ-Люцерна)

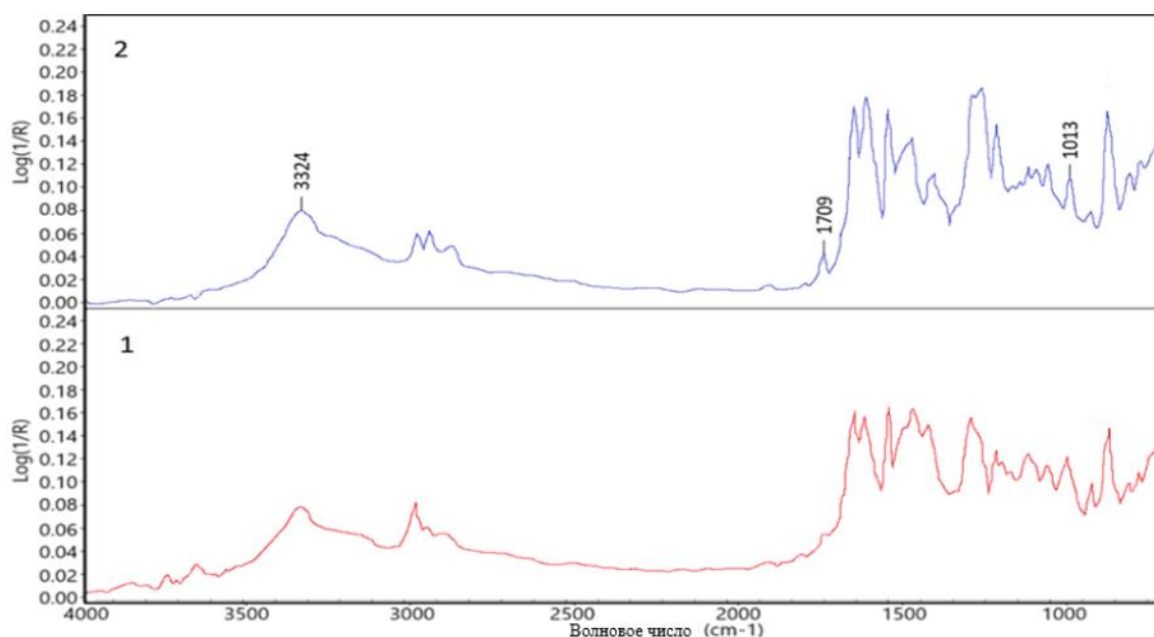


Рисунок 4.5 – ИК спектры (режим НВПО): 1 – лигноцеллюлоза из соломы риса (ЛЦ-Рис), 2 – карбоксиметилированный продукт лигноцеллюлозы из соломы риса (КМЛЦ-Рис)

Количественное определение образующихся карбоксильных групп проведено методом титриметрического анализа по соответствующей методике. Существенного влияния длины алкильного радикала спирта на степень карбоксиметилирования не выявлено (табл. 4.1). Возможно, это связано с тем, что в ряду спиртов наблюдается сравнительное постоянство дипольного момента ($\mu \approx 1,7$ D) [249].

Таблица 4.1 – Влияние условий карбоксиметилирования лигноцеллюлозы на количество карбоксильных групп (210 Вт)

Реакционная среда	Время МВИ-обработки, сек		Количество $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ групп (мэкв/100 г) (± 2 %)	Степень замещения
	I стадия	II стадия		
1	2	3	4	5
Хлопковая целлюлоза (КОН) (*)				
i-C ₃ H ₇ OH	30	30	22	0,52
C ₆ H ₁₃ OH	30	30	22	0,52
C ₇ H ₁₅ OH	30	30	20	0,50
Лигноцеллюлоза из соломы овса (КОН) (**)				
i-C ₃ H ₇ OH	30	30	18	0,45
C ₆ H ₁₃ OH	30	30	18	0,45
C ₇ H ₁₅ OH	30	30	18	0,45

1	2	3	4	5
Лигноцеллюлоза из соломы овса (NaOH) (**)				
C ₆ H ₁₃ OH	30	30	23	0,57
C ₇ H ₁₅ OH	30	30	22	0,52
Лигноцеллюлоза из соломы овса (NaOH) (**)				
C ₆ H ₁₃ OH	60	60	24	0,60
C ₇ H ₁₅ OH	60	60	23	0,57
Лигноцеллюлоза из соломы овса (NaOH) (**)				
C ₆ H ₁₃ OH	90	90	26	0,65
C ₇ H ₁₅ OH	90	90	25	0,64
Примечание: Количество групп -C(O)O ⁻ Na-КМЦ – 36 мэкв/100 г *Исходное значение -C(O)O ⁻ – 9; ** Исходное значение -C(O)O ⁻ – 7				

В литературных источниках [250] предлагается использовать в качестве активатора при карбоксиметилировании целлюлозы МХУК калиевую и натриевую щелочь. Проведенные исследования показали, что варьирование катиона гидроксида (K^+ или Na^+) в условиях проведения процесса при МВИ-активации мало влияет на процесс карбоксиметилирования (рис. 4.6).

Результаты определения влияния мощности МВИ и времени воздействия МВИ на процесс карбоксиметилирования показали (рис. 4.7), что оптимальное время МВ-воздействия составляет 90 сек. при мощности 350 Вт.

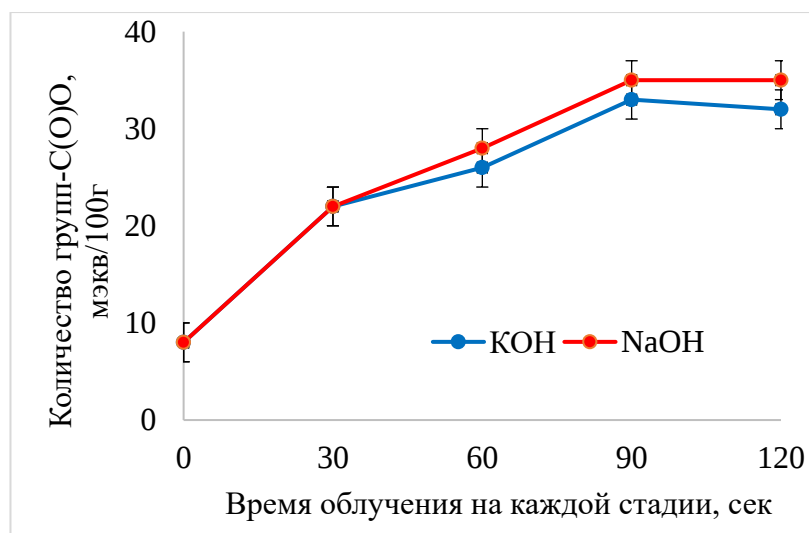


Рисунок 4.6 – Влияние щелочи на количество карбоксильных групп в образующемся продукте карбоксиметилирования целлюлозы из хлопка (210 Вт, изопропиловый спирт)

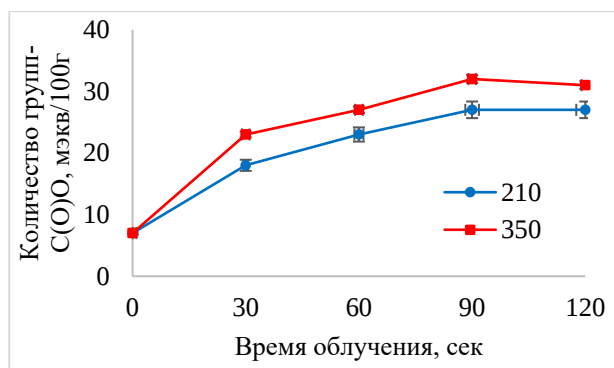
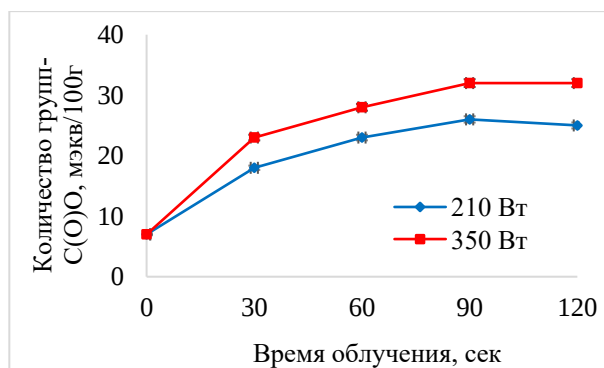
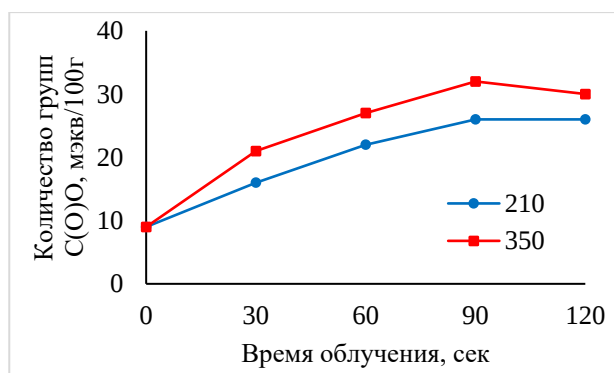
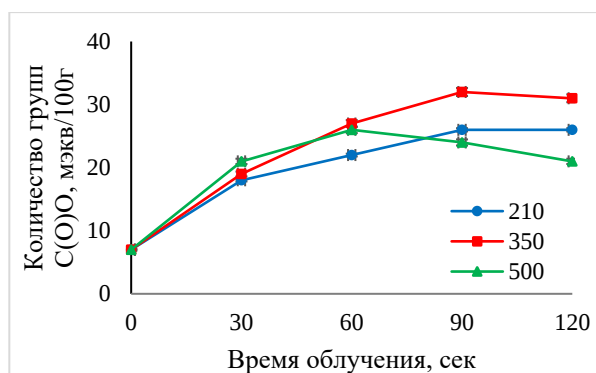
а) ЛЦ-Овес: $C_6H_{13}OH$ (KOH)б) ЛЦ-Овес: $C_7H_{15}OH$ (KOH)в) ЛЦ-Овес: $i-C_3H_7OH$ (NaOH)г) ЛЦ-Люцерна: $i-C_3H_7OH$ (NaOH)

Рисунок 4.7 – Влияние мощности и времени МВИ-активации на количество карбоксильных групп в продукте карбоксиметилирования ЛЦ (КМЛЦ)

При выделении продукта было достаточно сложно освободиться от гексилового или гептилового спирта методом фильтрования. Поэтому для дальнейшей работы был использован изопропиловый спирт.

4.2 Структурный анализ лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных культур и её карбоксиметилированных производных

Степень кристалличности целлюлозы является одним из параметров, используемых для количественного описания структурных изменений её природных и дисперсных порошковых форм. Широкое распространение для

определения данной структурной характеристики волокон и порошков получил рентгенографический метод и метод ИК-Фурье спектроскопии.

Известно, что степень кристалличности и размеры кристаллитов нативной целлюлозы зависят от типа растительного сырья [251, 252]. Различные методы оценивания степени кристалличности, полученные исследователями, дают отличающиеся данные и не позволяют во многих случаях прибегнуть к сопоставлению.

В данной работе проведен анализ изменения степени кристалличности лигноцеллюлозы при карбоксиметилировании, вычисленной с использованием ИК-спектроскопии и рентгеновской спектроскопии [253, 254]. Результаты определения степени упорядоченности структуры порошковой целлюлозы и лигноцеллюлозы, полученные по данным ИК-спектроскопии представлены в таблице 4.2 [255].

Таблица 4.2 – Значения степени упорядоченности структуры образцов, вычисленные по данным ИК-спектроскопии

№ п/п	ВНН	ИК-Фурье спектроскопия		
		I ₁	I ₂	I ₃
		D ₉₀₀ /D ₂₉₀₀	D ₁₃₇₅ /D ₂₉₀₀	D ₁₄₃₀ /D ₂₉₀₀
1	Ц-Хлоп	0,76	0,93	0,71
2	NaКМЦ	0,61	0,74	0,56
3	ЛЦ-Люцерна	0,73	0,84	0,87
4	КМЛЦ-Люцерна	0,61	0,73	0,66
5	ЛЦ-Рис	0,81	0,76	0,81
6	КМЛЦ-Рис	0,51	0,57	0,61
7	ЛЦ-Овес	0,66	0,75	0,77
8	КМЛЦ-Овес	0,53	0,67	0,51

В методе ИК-Фурье спектроскопии анализ упорядоченности целлюлозы базируется на поведении характерных полос поглощения при длинах волн 900 см⁻¹ (колебания ОН-группы при C1), 1370 см⁻¹ (деформационные колебания C-H), 1430 см⁻¹ (ножничные колебания СН₂-группы) и 2900 см⁻¹. Согласно данным работы [256], интенсивности поглощения полос 900, 1370 и 1430 см⁻¹

уменьшаются или увеличиваются в зависимости от степени упорядоченности структуры целлюлозы. Пик поглощения при длине волны 2900 см^{-1} (валентные колебания С-Н) слабо зависит от изменений степени кристалличности, что позволяет использовать его в качестве внутреннего стандарта. Таким образом, отношения полос поглощения D_{900}/D_{2900} , D_{1375}/D_{2900} , D_{1430}/D_{2900} могут служить показателями степени упорядоченности структуры целлюлозы.

Рентгеновские дифрактограммы образцов лигноцеллюлозы показывают, что позиции основных рефлексов соответствуют области, характерной для полиморфной модификации целлюлозы I β . Это подтверждается наличием типичных пиков отражения для данной модификации при значениях $2\theta \approx 14,50^\circ$, $15,50^\circ$, $16,50^\circ$, $22,41^\circ$ и $34,76^\circ$. Кроме основных рефлексов, также наблюдаются слабые рефлексы при $2\theta = 24,51^\circ$, $29,54^\circ$ и $38,12^\circ$ (рис. 4.8).

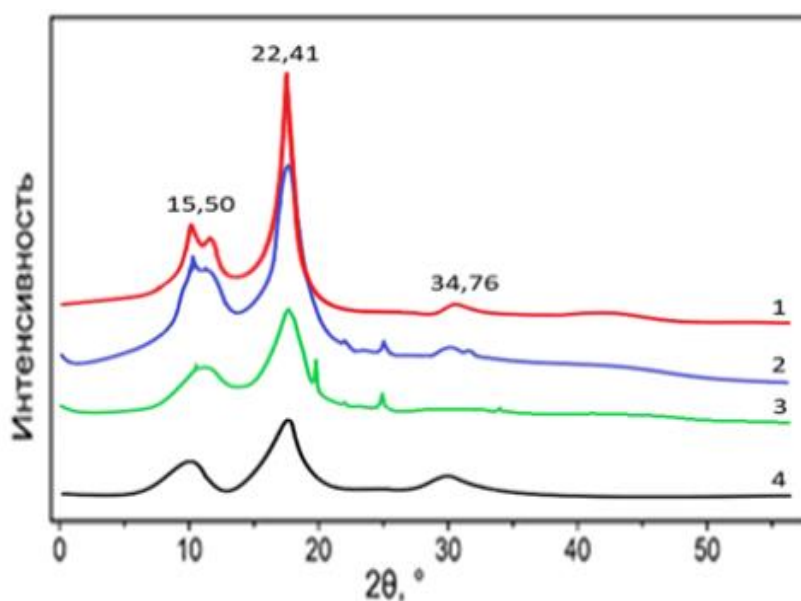


Рисунок 4.8 – Рентгенограммы исходных образцов лигноцеллюлозы:
 1 – ЛЦ-Хлопок, 2 – ЛЦ-Люцерна, 3 – ЛЦ-Овес, 4 – ЛЦ-Рис

Наличие этих пиков в образцах, полученных из соломы травянистых растений, было объяснено в исследовании [257] наличием примесей, таких как α -диоксид кремния, карбонаты и оксалаты кальция. Фазы этих примесей, которые обладают коэффициентами массового поглощения рентгеновского

излучения, превышающими таковые для целлюлозы, способствуют снижению общей интенсивности дифрагированного излучения.

В продукте карбоксиметилирования лигноцеллюлозы наблюдается снижение интенсивности пиков, относящихся к кристаллической форме целлюлозы (рис. 4.9). Это свидетельствует о том, что после карбоксиметилирования степень кристалличности снижается (табл. 4.3).

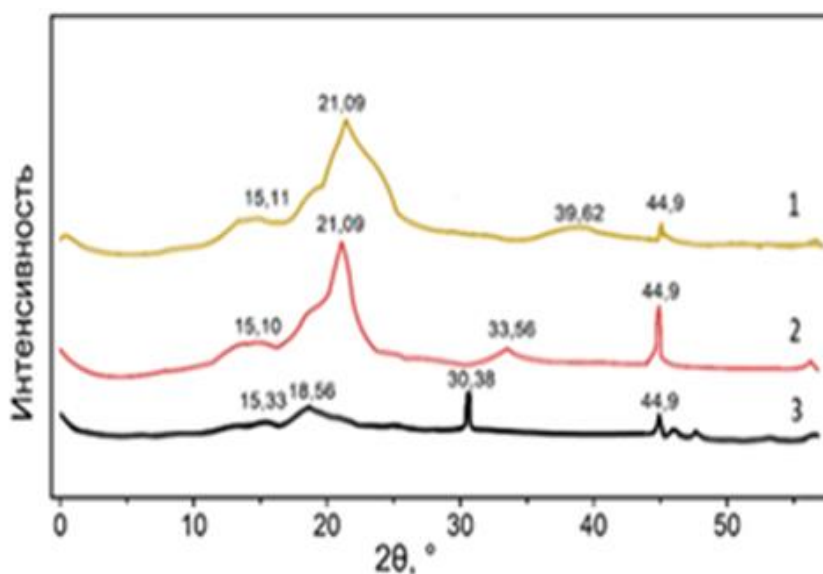


Рисунок 4.9 – Рентгенограммы образцов лигноцеллюлозы после карбоксиметилирования: 1– КМЛЦ-Люцерна, 2 – КМЛЦ-Овес, 3 – КМЛЦ-Рис

В таблице 4.3 представлены результаты расчетов размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и значений индекса кристалличности (I_{cr}) для изученных образцов целлюлозы.

Таблица 4.3 – Размеры ОКР и значения индекса кристалличности образцов

Шифр образца	Размер кристаллитов, ОКР, Å в направлениях			* I_{cr}	Rwp, %
	$[-\bar{1}10]$	$[110]$	$[100]$		
ЛЦ-Хлопок	54	53	63	0,85	3,85
ЛЦ-Люцерна	43	42	49	0,67	2,56
ЛЦ-Овес	31	30	36	0,65	3,63
ЛЦ-Рис	32	29	34	0,62	3,25
КМЛЦ-Люцерна	12	24	18	0,21	4,70
КМЛЦ-Овес	2	28	34	0,23	7,35
КМЛЦ-Рис	2	11	3	0,14	5,41

Полученные данные показывают, что размеры областей когерентного рассеяния во всех исследованных кристаллографических направлениях для образцов лигноцеллюлозы, полученных из соломы овса (ЛЦ-Овес), риса (ЛЦ-Рис) и люцерны (ЛЦ-Люцерна), существенно меньше по сравнению с порошковыми образцами хлопковой целлюлозы (ЛЦ-Хлопок). Это различие можно объяснить внутренней спецификой происхождения целлюлозы и наличием небольшого количества лигнина. Индексы кристалличности, рассчитанные для образцов Ц-Хлопок, ЛЦ-Люцерна, ЛЦ-Овес и ЛЦ-Рис, хорошо согласуются с данными литературы.

Основываясь на поперечных размерах кристаллитов и параметрах элементарной ячейки, можно оценить количество элементарных ячеек в направлении оси элементарных фибрилл $[100]$, которое минимально для образцов, полученных из травянистой целлюлозы, и составляет 3-6 элементарных ячеек. Для образцов хлопковой целлюлозы данный показатель составляет 7-8 элементарных ячеек.

Также было установлено, что размеры областей когерентного рассеяния хлопковой целлюлозы в кристаллографических направлениях $[-110]$, $[110]$ и $[100]$ превышают аналогичные параметры для лигноцеллюлозы, полученной из соломы овса, риса и люцерны. В таблице 4.4 приведены результаты расчёта параметров элементарной ячейки исследованных образцов лигноцеллюлозы.

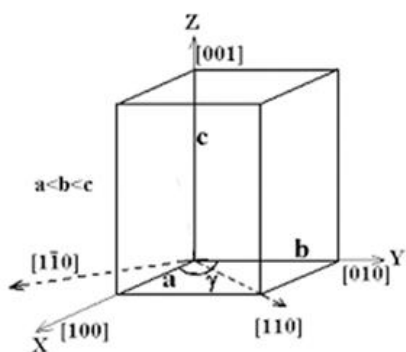
Характер изменения кристаллографических характеристик изучаемых образцов порошковой лигноцеллюлозы (ЛЦ-Люцерна, ЛЦ-Овес и ЛЦ-Рис), полученных в результате последовательной обработки на стадиях щелочной варки, отмывки, сушки и размола, схож. Учитывая одинаковые условия получения образцов ЛЦ-Овес и ЛЦ-Люцерна и одинаковый вид исходного сырья (солома), разницу в размерах ОКР и параметрах кристаллографической ячейки можно объяснить различной природой исходного сырья.

Таблица 4.4 – Кристаллографические характеристики образцов

Шифр образца	a, Å	b, Å	c, Å	γ , °	*V, Å ³	R _{wp} , %
Порошковая лигноцеллюлоза						
ЛЦ-Хлоп	7,88	8,23	10,34	96,06	667,7	4,97
ЛЦ-Люцерна	7,90	8,29	10,31	95,80	672,7	3,91
ЛЦ-Овес	7,96	8,28	10,29	95,95	674,5	3,92
ЛЦ-Рис	7,89	8,21	10,28	95,86	671,2	3,98
Карбоксиметилированная лигноцеллюлоза						
КМЛЦ-Люцерна	90	4,54	6,00	10,90	230,2	4,70
КМЛЦ-Овес	90	8,88	10,56	4,08	383,4	7,35
КМЛЦ-Рис	90	15,97	12,66	11,77	-	5,41

Примечание: *Объём элементарной ячейки.

$\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm 0,02$ Å; $\Delta \gamma = \pm 0,04^\circ$; $\Delta V = \pm 0,6$ Å³



Здесь (a, b, c) значения периодов,
(V) - объём элементарной ячейки,
(R_{wp}) - значения весового профильного
фактора недоверности.

Образцы целлюлозы, полученные из хлопка, отличаются по параметрам кристаллографической ячейки от образцов лигноцеллюлозы из травянистых растений. Наибольшие отличия наблюдаются для образца (ЛЦ-Овес), который по сравнению с хлопковой целлюлозой (Ц-Хлопок), имеет значения параметра **a** и объёма элементарной ячейки больше.

Полученные корреляционные зависимости между степенями упорядоченности структуры целлюлоз, вычисленными независимыми методами (РСА и ИК-Фурье спектроскопией), позволяют сопоставлять экспериментальные данные с литературными источниками.

На рисунке 4.10 (а) представлено изображение исходной лигноцеллюлозы (ЛЦ-Овес), которая была получена путем щелочного гидролиза. Частицы имеют ширину около 20 – 50 мкм и длину 0,5 – 1,5 мм. На рисунке 4.10 (б) представлено изображение частично карбоксиметилированной лигноцеллюлозы (КМЛЦ-

Овес), полученной из ЛЦ-Овес. Длина частиц при карбоксиметилировании снижается. На рисунке 4.10 (в) представлена фотография промышленного образца NaKMЦ. Образец наряду с волокнами имеет крупные включения, размер которых составляет от 130 до 250 мкм.

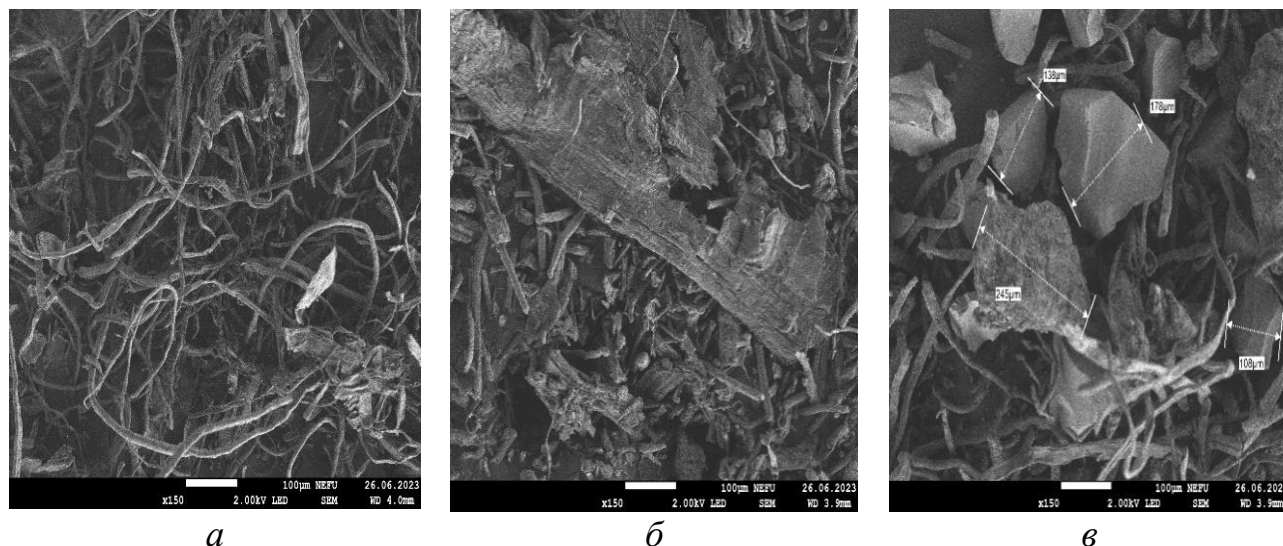


Рисунок 4.10 – Микрофотографии образцов наполнителей: *а* - ЛЦ-Овес, *б* - КМЛЦ-Овес, *в* - NaKMЦ (увеличение в 150 раз)

4.3 Анализ термической стабильности и растворимости лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных культур и её карбоксиметилированных производных

Поскольку вулканизация БНК протекает при температурах более 150 °С, следовало оценить термическую стабильность набухающих наполнителей. Для оценки термической стабильности использован метод термогравиметрии.

В целом, исходные и карбоксиметилированные образцы ЛЦ термостабильны до 240 °С (таблица 4.5). Снижение массы образцов при температурах до 140 °С связано с потерей физически связанной (адсорбированной) воды (рис. 4.11). При этом масса образца NaKMЦ снижалась на 7,25 %, масса образцов исходных ЛЦ снижалась на 3,9-7,8 %, их карбоксиметилированных производных - на 4,9-8,1 %.

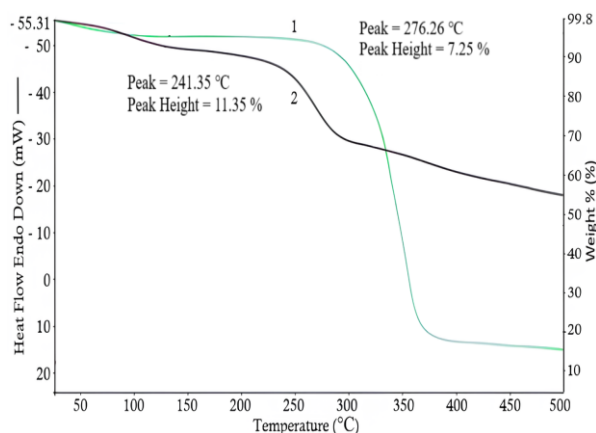
Особо отмечено, что в интервале температур 120-220 °С образец NaКМЦ, имеющий высокую степень карбоксиметилирования, дополнительно терял до 4,4 % массы, что не фиксировалось для лигноцеллюлозных образцов. Это может быть связано с началом процесса декарбоксилирования вследствие разрыва наиболее слабой ацетальной связи, что отмечалось рядом исследователей. Потеря массы образцом NaКМЦ в интервале 220-350 °С относится, по-видимому, к процессу разрыва межзвенных гликозидных связей и деполимеризации [259-262].

Карбоксиметилирование образцов ЛЦ сопровождается смещением температуры начала разложения в сторону более низких температур на 15-20 °С, что показано на примере ЛЦ-Овес, ЛЦ-Рис.

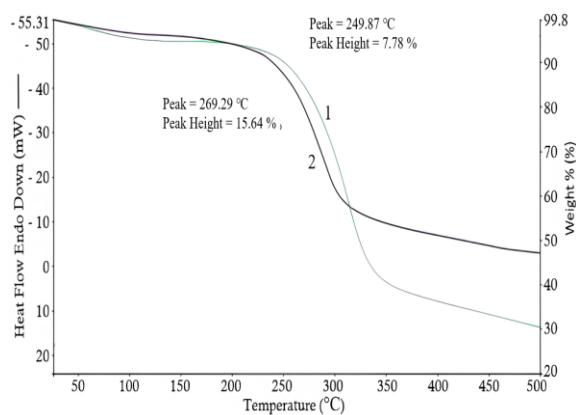
Таблица 4.5 – Результаты термогравиметрического анализа

ВНН	Потеря адсорбированной воды		Интервал температур быстрого участка потери массы, °С		Потеря массы на быстром участке деструкции, %	Интервал температур медленного участка потери массы, °С		Потеря массы на медленном участке деструкции, %	Коксовый остаток при 500 °С, %
	°С	Кол-во, %	T _{нач.}	T _{оконч.}		T _{нач.}	T _{оконч.}		
ЛЦ-Хлопок	до 115	4,5	276	360	78	360	450	3,5	14
NaКМЦ	до 140	7,3	241	280	24	280	450	11,2	57
ЛЦ-Овес	до 117	6,4	259	345	56	345	500	6,6	31
КМЛЦ-Овес	до 121	4,9	245	311	41	311	500	7,1	47
ЛЦ-Рис	до 128	3,9	279	380	72	380	500	6,1	18
КМЛЦ-Рис	до 132	8,1	240	312	47	312	500	4,9	40

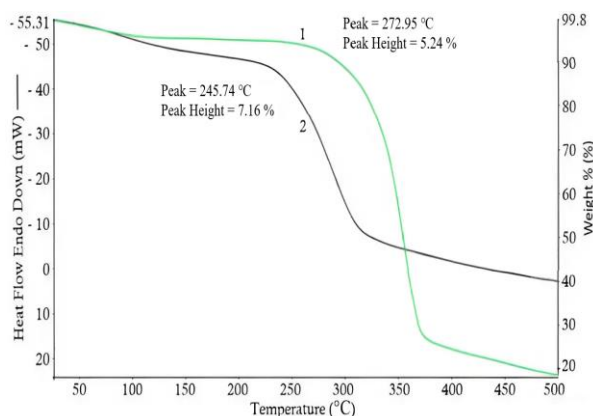
Наблюдаемые различия кривых разложения связаны с различиями в составе сопутствующих ингредиентов (лигнина, смол). Отличия в процессах термодеструкции образцов, полученных из различного растительного сырья, были отмечены в работе [263]. Повышение термостабильности ЛЦ в сравнении с целлюлозой связывают с наличием лигнина в составе образцов [264, 265].



1– Ц-Хлопок, 2– NaКМЦ



1– ЛЦ-Овес, 2– КМЛЦ-Овес



1-ЛЦ-Рис, 2-КМЛЦ-Рис

Рисунок 4.11 – ТГА-кривые образцов лигноцеллюлозы и её карбоксиметилированных производных:

Растворимость полученных карбоксиметилированных образцов КМЛЦ в водных средах определяли методом гравиметрии [266]. Для этого предварительно взвешенный образец с точностью $\pm 0,0002$ г (1 г) погружали в стакан с дистиллированной водой (рН 7,2). По истечении определенного времени осадок отфильтровывали, зажимали между двумя листами тканевого фильтра для удаления воды. После высушивания до постоянной массы осадок взвешивали. Процент нерастворившейся части вычисляли по формуле:

$$m = \frac{m - m_0}{m_0} * 100\%,$$

где m – масса образца после экспозиции, m_0 – масса исходного образца.

Результаты измерения представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Изменение массы набухающих наполнителей после экспозиции в дистиллированной воде (% мас.)

ВНН	Время, сут.				
	1	3	5	15	30
NaКМЦ	69,5	52,6	39,4	-	-
КМЛЦ-Рис	88,7	85,3	72,7	71,2	70,2
КМЛЦ-Овес	89,6	86,2	72,9	71,5	71,0

Таким образом, в условиях МВИ-активации получены термостабильные частично карбоксиметилированные порошковые лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных культур, которые мало растворимы в водных средах.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНО КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАННЫХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН [267-271]

5.1 Влияние карбоксиметилированных лигноцеллюлозных наполнителей на физико-механические свойства резин

Карбоксиметилирование лигноцеллюлоз было проведено до степени замещения 0,5-0,6. Вулканизацию проводили при температуре вулканизации 160 °С. Согласно полученным данным, время достижения оптимума вулканизации при введении ВНН не изменилось и составило при наполнении КМЛЦ для всех резиновых смесей 14-15 мин. Отмечено, что использование КМЛЦ сопровождается снижением $M_{мин.}$ и $M_{макс.}$, вязкости резиновой смеси в сравнении резиновыми смесями, наполненными ЛЦ (табл. 5.1, 5.2)

Таблица 5.1 – Реометрические характеристики композитов ($T = 160$ °С, $\tau = 30$ мин). Соотношение 150 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука

№ обр	Тип ВНП	t_s , мин	$M_{мин.}$, дН·м	$M_{макс.}$, дН·м	$t_{(90)}$, мин
Без пластификатора					
1	-	1,0	16	45	13,4
2	NaКМЦ	0,8	20	52	13,7
4	КМЛЦ-Овес	0,9	21	59	13,9
6	КМЛЦ-Рис	1,1	26	58	14,5
Пластификатор Т-92, 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука					
7	-	1,2	14	38	13,8
8	NaКМЦ	1,4	16	43	14,4
10	КМЛЦ-Овес	1,5	12	50	14,8
12	КМЛЦ-Рис	1,6	10	51	15,1
Пластификатор ЭСМ, 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука					
13	-	1,8	15	42	13,7
14	NaКМЦ	2,3	18	35	14,8
16	КМЛЦ-Овес	1,5	14	40	14,3

Таблица 5.2 – Вязкость резиновых смесей по Муни

№ обр.	ВНН	Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °С, усл.ед.
Без пластификатора		
1	-	49
2	NaKMЦ	75
3	ЛЦ-Овес	181
4	КМЛЦ-Овес	62
5	ЛЦ-Рис	124
6	КМЛЦ-Рис	73
Пластификатор Т-92		
7	-	44
8	NaKMЦ	64
9	КМЛЦ-Овес	55
10	КМЛЦ-Рис	62

При частичном карбоксиметилировании лигноцеллюлозы, как и ожидалось, условная прочность резин при растяжении снизилась. Однако прочностные характеристики резины более, чем в 2 раза превышали значения условной прочности при растяжении резин, наполненных NaKMЦ (рис. 5.1).

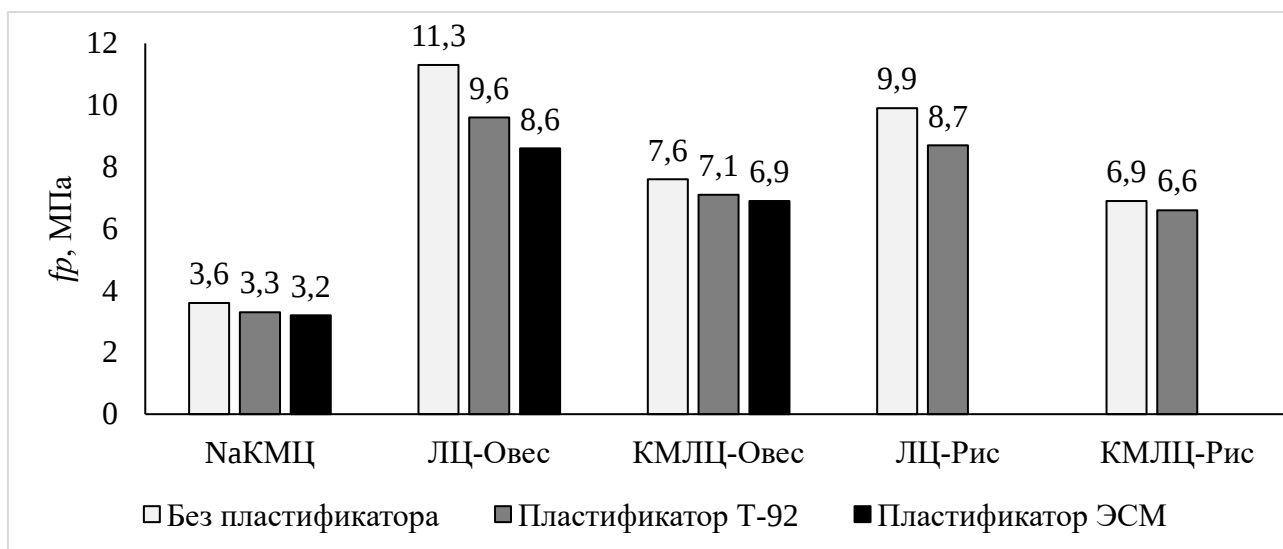


Рисунок 5.1 – Влияние ВНН и пластификаторов на условную прочность резин при растяжении

Исследование морфологии поверхности сколов образцов резины с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 5.2)

показало, что образец, содержащий NaКМЦ (рис. 5.12 а) характеризуется рыхлой структурой с большим количеством пор различного размера, в которой наполнитель NaКМЦ распределен хаотично. Размеры фаз NaКМЦ в объеме варьируются в широких пределах. У образца наблюдается слабое межфазное взаимодействие между набухающим наполнителем и связующим, с чем, вероятно, связана низкая прочность резины.

Образцы резины, наполненной лигноцеллюлозой (ЛЦ-Овес) (рис. 5.2 б), также имеют микропоры, но меньшего размера. Образцы резины, наполненные карбоксилированной ЛЦ (КМЛЦ-Овес) (рис. 5.2 в), характеризуются размытостью межфазной границы между частицами карбоксиметиллигноцеллюлозы (КМЛЦ-Ов) и каучука. Размывание границ может быть связано с взаимной диффузией частиц при подплавлении более мелких частиц наполнителя.

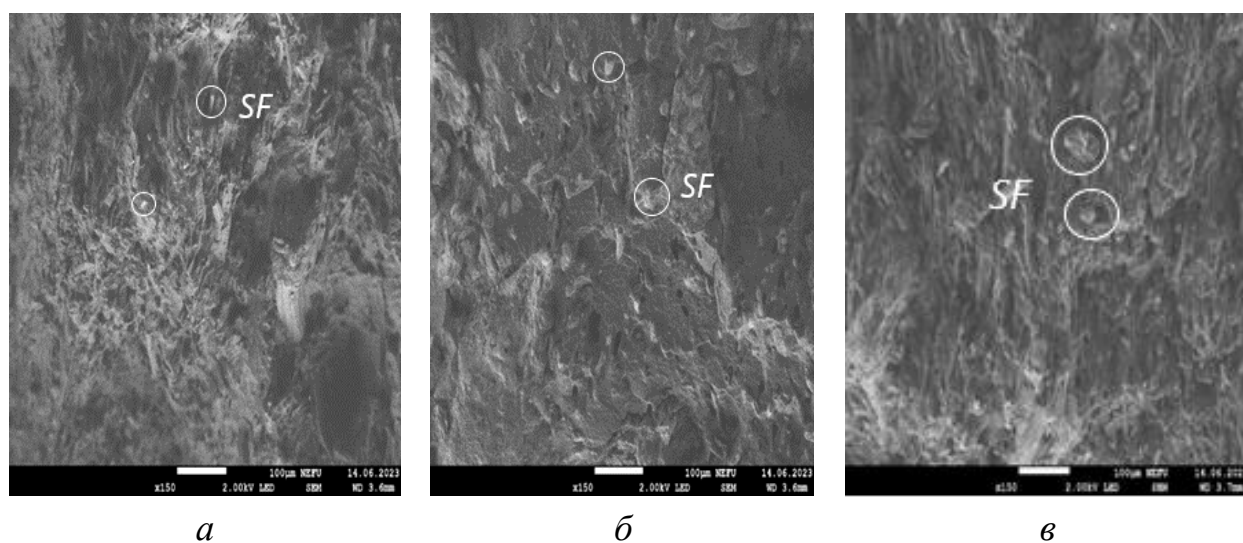


Рисунок 5.2 – Микрофотографии (СЭМ) образцов резин (пластификатор Т-92), наполненных (соответственно): *а* – NaКМЦ; *б* – ЛЦ-Овес, *в* – КМЛЦ-Овес

При этом, если относительное удлинение при разрыве образцов резин, содержащих ЛЦ, составляло 30-60 % (рис. 5.3), то карбоксиметилированные

производные ЛЦ имели относительное удлинение резин при разрыве 320-380 %, что находится на уровне образцов, наполненных NaKMЦ (310-350 %).

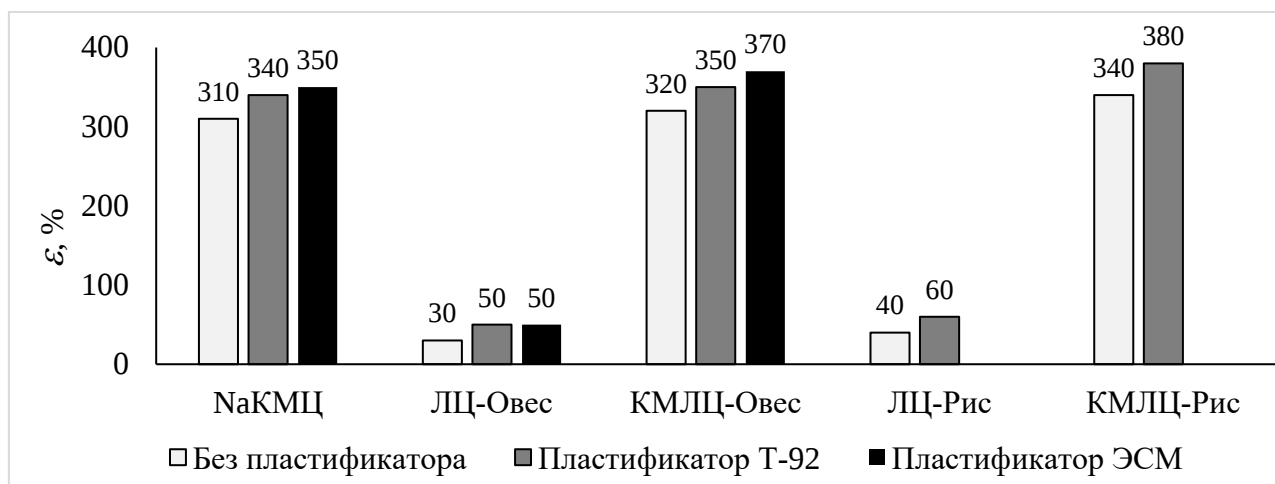


Рисунок 5.3 – Влияние типа ВНН и пластификаторов на относительное удлинение при разрыве

На эластичность по отскоку (рис. 5.4), карбоксиметилирование ЛЦ влияет не существенно. При использовании пластификатора эластичность резин по отскоку повышалась на 2-5 усл. ед. как в образцах с NaKMЦ (от 18 до 22 (23) %), так и резинах с КМЛЦ.

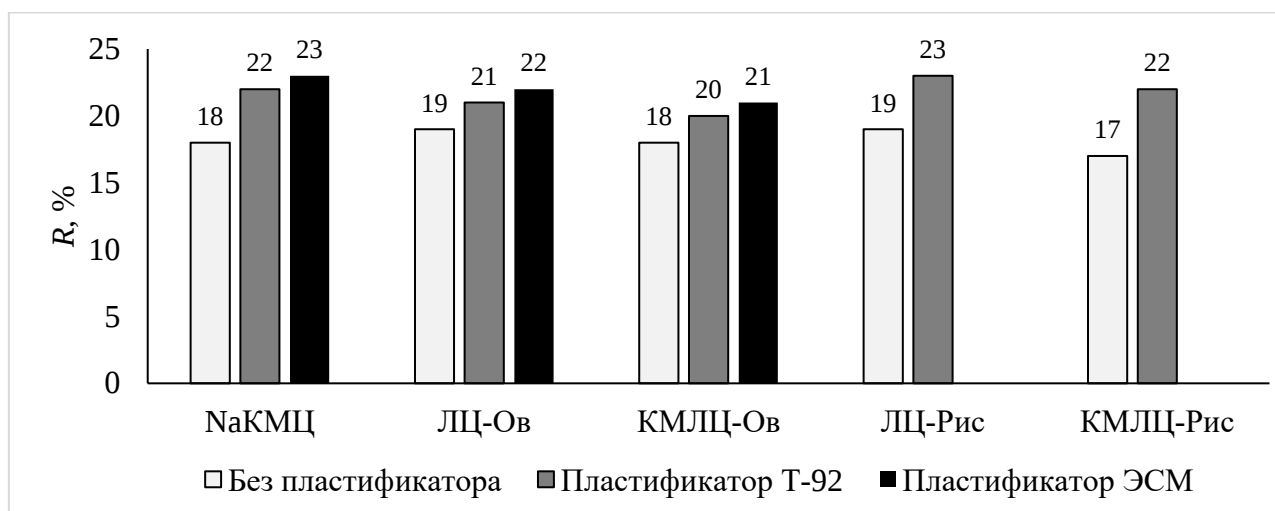


Рисунок 5.4 – Влияние ВНН и пластификатора на эластичность резин по отскоку

При этом (рис. 5.5) при использовании КМЛЦ твердость резин по Шору снижается в сравнении с резинами, содержащими ЛЦ, что усиливается при использовании пластификаторов.

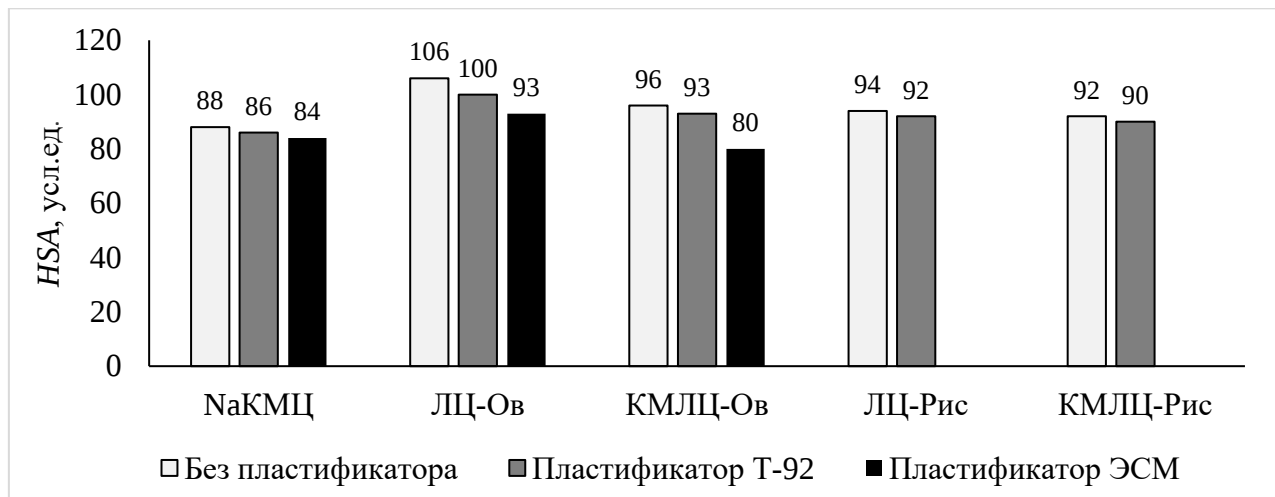
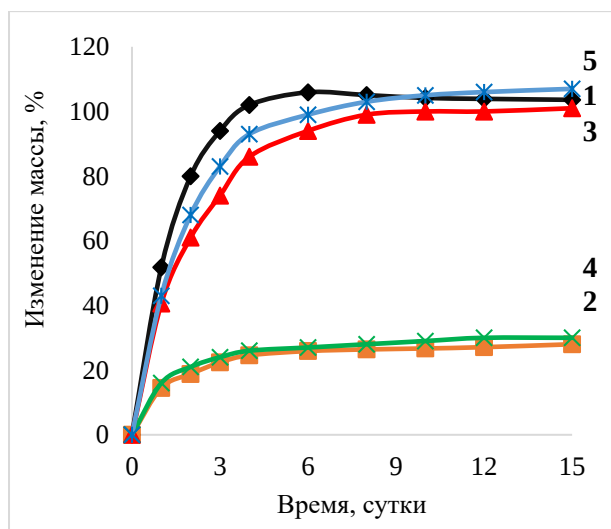


Рисунок 5.5 – Влияние ВНН и пластификаторов на твердость по Шору А

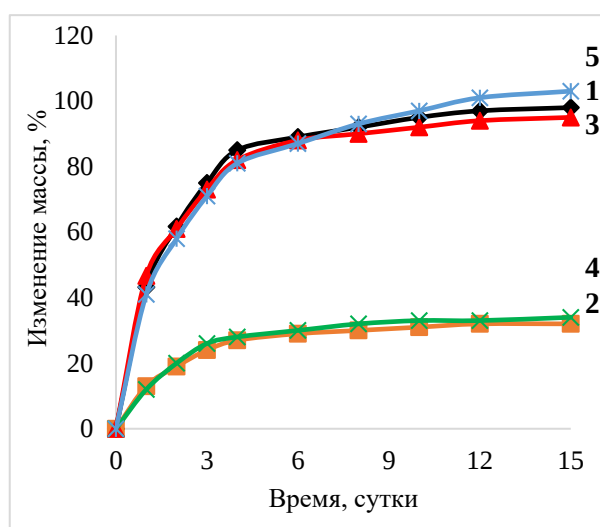
5.2 Влияние частично карбоксиметилированных лигноцеллюлозных наполнителей на сорбционные свойства резин

Учитывая, что карбоксиметилированная форма целлюлозы является полиэлектролитом, в воде диссоциация карбоксильных групп приводит к появлению на полимерных цепях отрицательного заряда, что вызывает электростатическое отталкивание цепей и увеличение объема.

Эксперимент показал (рис. 5.6), что в щелочной среде степень набухания образцов, наполненных NaКМЦ или КМЛЦ (рассмотрено на примере КМЛЦ - Овес и КМЛЦ-Рис), находится на одном уровне порядка 100%, что в 4-5 раз больше, чем при наполнении соответствующей ЛЦ.



а) пластификатор ЭСМ



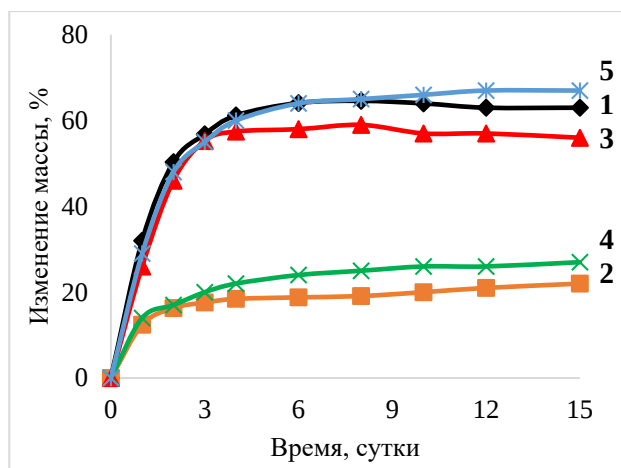
б) пластификатор Т-92

Рисунок 5.6 – Влияние типа ВНН и пластификатора на степень набухания вулканизата в 5 % растворе NaOH: 1 – NaKMЦ, 2 – ЛЦ-Овес, 3 – КМЛЦ-Овес, 4 – ЛЦ-Рис, 5 – КМЛЦ-Рис

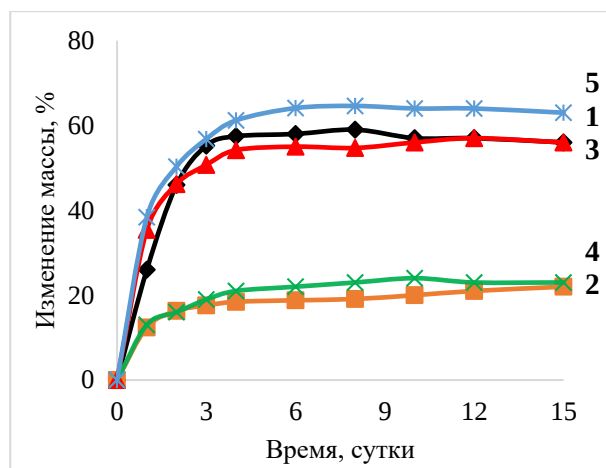
Сравнимые степени набухания резин, наполненных NaKMЦ и КМЛЦ, прослеживаются также при экспозиции в 10 % растворе серной кислоты (степень набухания порядка 60%), превосходящие степень набухания резин, наполненных ЛЦ $\approx$ в 3 раза (20÷24 %) (рис. 5.7, табл. 5.3).

Таблица 5.3 – Равновесная степень набухания резин с различными наполнителями ($T_{\text{вулк}}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$)

ВНН	Относительное изменение массы образца, % (±2%) (через 15 сут.)					Относительное изменение объема образца, %
	NaOH, 5 % р-р	H ₂ SO ₄ 5 % р-р	Модельный раствор (I)	Модельный раствор (II)	Пластовая вода (Ромашкинское местор.)	
Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)						
NaKMЦ	105	64	59	80	62	70
КМЛЦ-Овес	103	58	57	77	59	65
КМЛЦ-Рис	108	67	64	85	69	76
ЭСМ (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)						
NaKMЦ	101	58	-	-	61	65
КМЛЦ-Овес	99	59	-	-	58	63
КМЛЦ-Рис	105	63	-	-	67	73



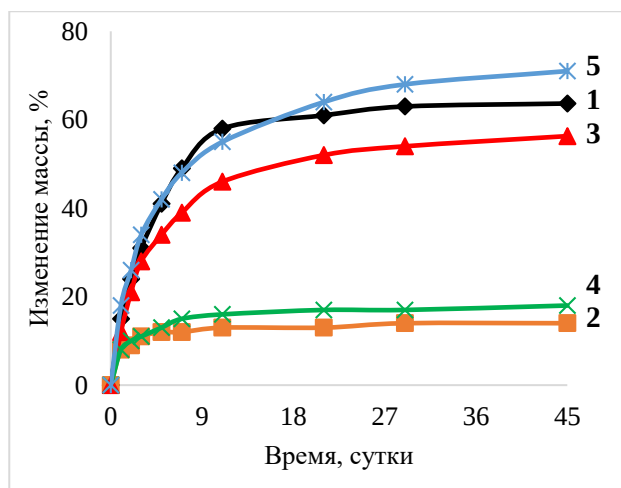
а) пластификатор ЭСМ



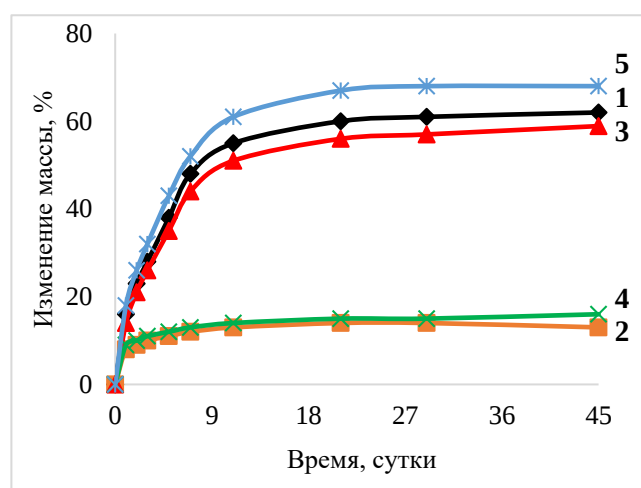
б) пластификатор Т-92

Рисунок 5.7 – Влияние типа ВНН и пластификатора на степень набухания вулканизата в 5 % растворе H_2SO_4 : 1 – NaКМЦ, 2 – ЛЦ-Овес, 3 – КМЛЦ-Овес, 4 – ЛЦ-Рис, 5 – КМЛЦ-Рис

Аналогично, степень набухания резин в пластовой воде различной степени минерализации при замене NaКМЦ на КМЛЦ, показала различие в степени набухания не более, чем ± 10 %мас. (рис. 5.8). Так изменение массы образцов, наполненных КМЛЦ и NaКМЦ при экспозиции в пластовой воде Ромашкинского месторождения, составила порядка $56 \div 64$ %.



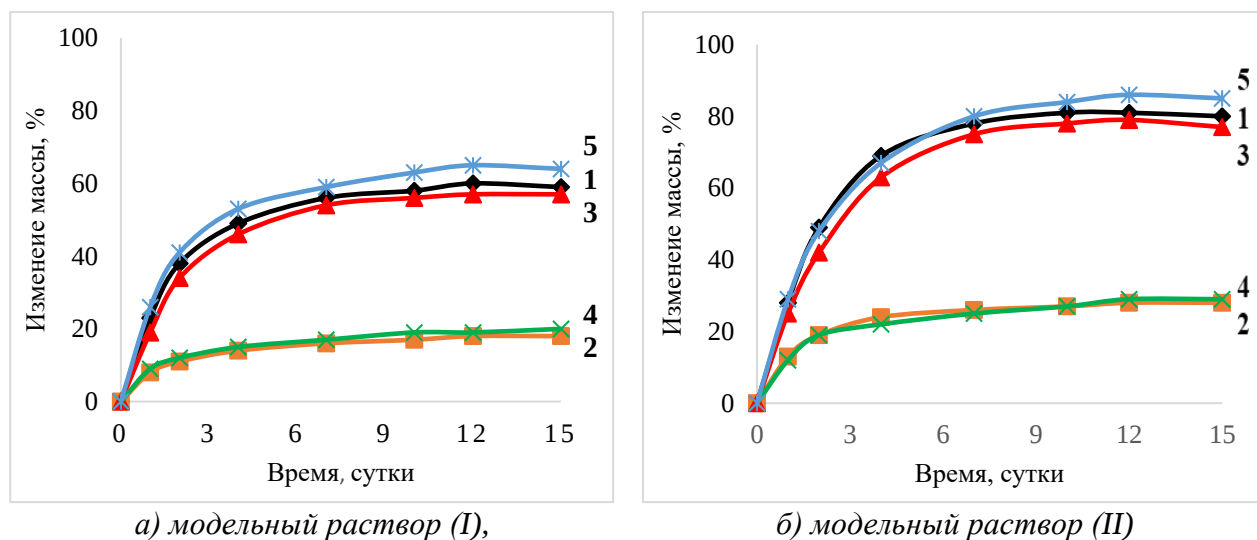
а) пластификатор ЭСМ



б) пластификатор Т-92

Рисунок 5.8 – Влияние типа ВНН и пластификатора на степень набухания вулканизата в пластовой воде (Ромашкинское месторождение): 1 – NaКМЦ, 2 – ЛЦ-Овес, 3 – КМЛЦ-Овес, 4 – ЛЦ-Рис, 5 – КМЛЦ-Рис.

При снижении минерализации путем разбавления модельного солевого раствора установлено, что степень набухания возрастает (рис. 5.9).



а) модельный раствор (I),

б) модельный раствор (II)

Рисунок 5.9 – Влияние типа ВНН и пластификатора на степень набухания вулканизата в модельном солевом растворе: 1 – NaКМЦ, 2 – ЛЦ-Овес, 3 – КМЛЦ-Овес, 4 – ЛЦ-Рис, 5 – КМЛЦ-Рис

Степень набухания вулканизатов, наполненных КМЛЦ при длительной экспозиции характеризуется несколько более высокими значениями в сравнении с NaКМЦ. В частности, экспозиция резин в пластовой воде в течение 375 сут. показала, что с течением времени вулканизаты медленно увеличиваются в объеме. Преимущество КМЛЦ проявляется в большем увеличении объема со временем и составляет с пластификатором ЭСМ 87 и 76 % об. (соответственно) (табл. 5.4, рис. 5.10), с пластификатором Т-92 95 и 88 % об. (соответственно) (табл. 5.4, рис. 5.11). Это может быть связано с вымыванием NaКМЦ из состава резины.

В пакерном оборудовании набухающие резины необходимы для создания герметичной прокладки между стенкой скважины и пакером. Зазоры между стенками скважины и пакерной конструкцией не столь значительны. Узкий зазор не требует очень высокой степени набухания резины, как это предложено во многих исследованиях. Достаточно увеличения объема на 50 – 80 %. Таким

образом, достигнутые результаты по набухающей способности можно считать удовлетворительными.

Таблица 5.4 – Результаты изменения объема вулканизатов в пластовой воде

№ обр.	ВНН	Изменение массы		Изменение объема, %	
		Пластификатор			
		ЭСМ	Т-92	ЭСМ	Т-92
45 сут					
1	NaKMЦ	61	62	65	67
2	ЛЦ-Овес	14	15	19	21
3	KMЛЦ-Овес	56	59	69	72
375 сут					
1	NaKMЦ	67	64	76	88
2	ЛЦ-Овес	23	23	24	28
3	KMЛЦ-Овес	79	88	87	95

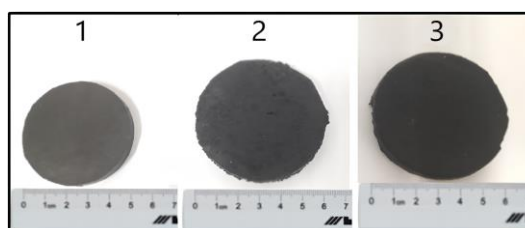


Рисунок 5.10 – Изменение образцов по объему с пластификатором ЭСМ.

1 – ЛЦ-Овес, 2 – NaKMЦ, 3 – KMЛЦ-Овес

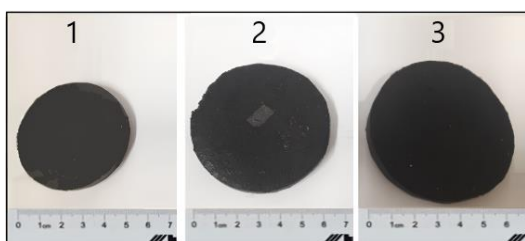


Рисунок 5.11 – Изменение образцов по объему с пластификатором Т-92.

1 – ЛЦ-Овес, 2 – NaKMЦ, 3 – KMЛЦ-Овес

Эксплуатация в агрессивной среде может вызывать изменение свойств материала. Поэтому были проведены испытания резин после выдерживании их в пластовой воде в течение 3 сут (табл. 5.5). Прочностные свойства образцов, содержащих NaKMЦ, снижались на 15%, тогда как у образцов, содержащих ЛЦ

и КМЛЦ, показатель снижался на 7-9 %. Это указывает на то, что ЛЦ и КМЛЦ обеспечат гидроизоляционные свойства более продолжительное время.

Таблица 5.5 – Изменение физико-механических свойств резин, содержащих ВНН, после термостарения и экспозиции в пластовой воде

ВНН	Показатель								
	fp° , МПа	fp' , МПа	Δfp , %	HSA° , усл. ед.	HSA' , усл. ед.	ΔHSA , %	R° , %	R' , %	ΔR , %
Пластовая вода (24 °С x 72 часа)									
NaKMЦ	3,2	2,7	-15,6	88	76	- 13,6	18	39	+ 116,7
ЛЦ-Овес	9,6	8,9	-7,3	106	93	- 12,3	19	40	+ 110,5
КМЛЦ-Овес	7,6	6,9	- 9,2	96	86	- 10,4	18	38	+ 111,1
ЛЦ-Рис	8,8	8,2	- 6,8	94	85	- 9,6	19	40	+ 110,5
КМЛЦ-Рис	6,9	6,3	- 8,7	92	84	- 8,7	17	35	+ 105,9
$fp^{\circ}, HSA^{\circ}, R^{\circ}$ исходные значения; fp', HSA', R' после экспозиции в пластовой воде $\Delta fp = [(fp' - fp)/fp] * 100\%$, где fp – условная прочность, fp' – условная прочность после экспозиции.									

В скважинах разных горизонтов могут отличаться как составы пластовой воды, так и температуры. Зависимость степени набухания от температуры показана в табл. 5.6. Как и ожидалось, с повышением температуры скорость и степень набухания увеличиваются. Так резина, наполненная КМЛЦ-Рис, при набухании в 5 % растворе хлорида натрия при комнатной температуре увеличила массу на 50% в течение 6 часов, тогда как при 100 °С степень набухания составила 86 %.

Таблица 5.6 – Результаты изменения массы вулканизатов в 5 % р-р NaCl

ВНН	6 часов			
	25 °С	50 °С	75 °С	100 °С
NaKMЦ	41	53	69	77
КМЛЦ-Рис	50	66	75	86

Т.о., карбоксиметилированные ЛЦ из соломы сельскохозяйственных культур обеспечивают более высокие значения условной прочности резин при растяжении и увеличивают срок надежной эксплуатации в сравнении с NaKMЦ, обеспечивая набухание на уровне NaKMЦ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено и экспериментально подтверждена эффективность использования в качестве наполнителя при создании эластомеров, набухающих в водных средах, лигноцеллюлозы, получаемой из соломы сельскохозяйственных культур, и её карбоксиметилированных производных.

Основные результаты работы и сделанные выводы заключаются в следующем:

Изучен процесс карбоксиметилирования лигноцеллюлозы, получаемой из соломы сельскохозяйственных культур с использованием МВИ-активации. Установлено, что реакцию целесообразно проводить в щелочной среде в изопропиловом спирте, используя мощность МВИ 350 Вт и время активации 60-90 сек.

Расчетным методом Гильдебранда-Скетчарда определены энергетические и термодинамические параметры взаимодействия каучука БНКС-28 АМН с водонабухающими наполнителями (целлюлозой, лигноцеллюлозой, получаемой из соломы сельскохозяйственных культур её карбоксиметилированными производными), с рядом полярных пластификаторов, а также с композициями «водонабухающий наполнитель + пластификатор». Выявлено, что каучук БНКС-28 АМН имеет хорошую термодинамическую совместимость с указанными наполнителями и полярными пластификаторами. С учетом параметра совместимости предложены рецептуры резиновых смесей, включающие наряду с набухающим наполнителем в качестве пластификаторов эпоксидированное растительное масло и оксаль Т-92, хорошо совмещающихся как с каучуком, так и наполнителем.

Показано, с использованием методов ИК-спектроскопии и РСА, что карбоксиметилированные производные лигноцеллюлозы имеют более низкую степень кристалличности чем исходная лигноцеллюлоза.

Определено, что лигноцеллюлоза, полученная из соломы сельскохозяйственных культур, и её карбоксиметилированные производные

термостабильны до 240 °С, что позволяет применять наполнители такого типа в резинах, эксплуатирующихся при высокой температуре.

Установлено, что лигноцеллюлозные наполнители и их карбоксиметилированные производные даже при высокой степени наполнения (150 мас.ч. наполнителя на 100 мас.ч. БНКС) не оказывают существенного влияния на достижение оптимального времени вулканизации резиновых смесей, и повышают условную прочность при растяжении высоконаполненных резин в два и более раза в сравнении с промышленно применяемой NaKMЦ

Показано, что замена водонабухающего наполнителя лигноцеллюлозы на ее карбоксиметилированные производные позволит снизить минимальный и максимальный крутящий моменты и вязкость резиновых смесей по Муни.

Выявлено, что карбоксиметилированные производные лигноцеллюлозы обеспечивают степень набухания резин в водных растворах различной минерализации на уровне промышленной NaKMЦ, превосходя её на длительном временном горизонте. Показано, что с возрастанием минерализации водных сред степень набухания резин, наполненных карбоксиметилированными производными лигноцеллюлозы, снижается.

Предложена рецептура водонабухающей высоконаполненной резины на основе каучука БНКС-28 АМН, имеющая высокие прочностные показатели и высокую набухающую способность в водных средах различной минерализации, включающая в качестве набухающего наполнителя частично карбоксиметилированную лигноцеллюлозу из соломы сельскохозяйственных растений в количестве 150 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука, вулканизацию которой проводят при 160-170 °С при использовании серной вулканизирующей системы. Получено положительное заключение по результатам испытаний в АО «КВАРТ» водонабухающей резины по предложенной рецептуре.

Перспективным направлением развития работы является разработка набухающих резин на основе смеси полярных и неполярных каучуков с использованием частично карбоксиметилированных производных

лигноцеллюлозы в сочетании с неполярными наполнителями с целью придания резинам дополнительной функции набухания в нефти.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат.57108143Japanese / Water-absorbing rubber composition // Y. Yoshioka, H. Harima. – заявл. 24.12.1980, опубл. 06.07.1982.
2. Tank Linings for Chemical Process Industries, by V.C. Chandrasekaran. Shawbury, iSmithers, 2009. 157pp.
3. Азизова, А.К. Разработка водонабухающих пакеров для разобщения пластов и снижения водо притока нефтедобывающих скважин / А.К. Азизова, А.А. Габбасова, Р.И. Катеев, А.Р. Исхаков, Р.Р. Кадыров // Бурение и нефть. – 2015. – № 7-8. – С. 60-62.
4. Штайн, А. Выбор материала уплотнений для нефтегазовой промышленности / А. Штайн // Каучук и резина. – 2021. – Т. 80, № 3. – С. 146-148.
5. Пат. 2632824 Российская Федерация. Способ получения нефтепромыслового набухающего в углеводородной среде элемента / Н.Т. Гайнуллин, Н.А. Перминова. – заявл. 25.05.2016, опубл. 10.10.2017.
6. Казымов, Ш.П. Обзор конструкций набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Азербайджана / Ш. П. Казымов, Э. С. Абдуллаева, Н. М. Раджабов // Научные труды НИПИНефтегаз ГНКАР. – 2015.
7. Li, Y.M. Experimental study on the effect of alternating ageing on the corrosion on laminated natural rubber bearing's tension-shear property/ Y.H. Ma, G.F. Zhao, F.L. Zhou // Journal of Rubber Research. – 2020. – Vol. 23. – P. 151-161.
8. Wang, X. Study on the Horizontal Bearing Characteristic of a New Type of Offshore Rubber Airbag Branch Pile / X. Wang, Z. Wang, C. Yuan, L. Liu // Sustainability. – 2022. – Vol. 14. – N. 12. – P. 7331.
9. Mignon, A. pH-sensitive superabsorbent polymers: a potential candidate material for self-healing concrete / A. Mignon, G.J. Graelus, D. Snoeck, J. Martins, N. De Belie, P. Dubruel, S. Van Vlierberghe // Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 50(2), – P.970-979.
10. Hua, F. Synthesis of self-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel and water-absorbing mechanism / F. Hua, M. Qian // Journal of materials science. – 2001 – Vol. 36(3). – P. 731-738.

11. Пат. 1551627 АС СССР. Способ создания герметизирующего слоя на поверхности нефти в резервуаре / А.Б. Сулейманов, Р.А. Дашдиев, Т.Б. Геокчаев, Н.М. Сеидов, О. Ибрагим, С.В.К. Магеррамова. – заявл. 23.05.1988, опубл. 23.03.1990.
12. Сандалов, С.И. Разработка термо агрессивостойких резин на основе комбинаций бутадиен-нитрильных каучуков для уплотнительных элементов: дис. ... канд. тех. наук / С.И. Сандалов. – Казань, 2014. – 101с.
13. Kovaleva, L.A. Change of electrical characteristics of rubber in the process of “swelling–deswelling” / L.A. Kovaleva, N.Y. Ovsyannikov, A.A. Zuev // Fine Chemical Technologies. – 2021. – Vol. 15. – N. 6. – P. 56-66.
14. Wack, H. Preparation and properties of swellable thermoplastic elastomer alloys based on elastomeric powder, polypropylene, and superabsorbent polymer/H. Wack, D. Hintemann, H. Michael, N. Buschner //Journal of applied polymer science. – 2011. – Vol. 120. – N. 3. – P. 1290-1296.
15. Мельникова, М.А. Полимерные материалы: свойства, практическое применение: Учебное пособие. М.А. Мельникова. – Благовещенск: АмГУ, – 2013. – 86 с.
16. Кухтин, Б.А. Физико-химические исследования полимерных материалов и их расплавов: уч. пособие. / Б.А. Кухтин, Е.С. Пикалов. Владимир, – 2023. – 87 с.
17. Рожкова, Ю.А. Обоснование применения ограниченно-набухающих полимерных гелей при разработке высоко обводненных нефтяных эксплуатационных объектов Пермского края: дис. ...канд. техн. наук / Ю.А. Рожкова. – Пермь, 2021. – 151 с.
18. Гореленков, В.К. Математические модели для проектирования композиционных материалов с барьерными свойствами. Статья 2. Модели процессов массопереноса в полимерных защитных материалах / В.К.Гореленков, Д.А. Мельников // Химическая безопасность. – 2021. – Т. 5. – №. 1. – С. 8-36.
19. Максанова, Л.А. Высокомолекулярные соединения и материалы для пищевой промышленности: учебное пособие / Л.А. Максанова, О.Ж. Аюрова. – 2-е изд. – М: Издательство Юрайт, – 2019. – 220 с.
20. Энциклопедия полимеров: под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия. – Т.2. – 1974. – 514 с.

21. Балаева-Тихомирова, О.М. Органическая химия. Основные понятия о высокомолекулярных соединениях. / О.М. Балаева-Тихомирова, Т.А. Толкачева. – Витебск: ВГУ имени П.М. Машерова, – 2016. – 49 с.
22. Перекрестова, Е. Н. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / Е.Н. Перекрестова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ. – 2011. – 114 с.
23. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – Издательство Лань, – 2014. – 368 с.
24. Жирнов, А.Е. Структура полимеров / А.Е. Жирнов, М.С. Аржаков // Методическая разработка для теоретического курса и лабораторных работ по высокомолекулярным соединениям. – М.: МГУ. – 2013. – 41 с.
25. Цыганкова, А.С. Химия и методы полимеризации набухающих ВМС / А.С. Цыганкова, А.А. Дрючина, Е.В. Будко, Л.М. Ямпольский // – Курск. – 2022. – 559 с.
26. Журавлева, И.И. Растворы полимеров / И.И. Журавлева, В.А. Акопян // Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие. – Текст: электронный. – 2005. С. 188.
27. Сарымсаков, А.А. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе / А.А. Сарымсаков, М.М. Балтаева, Д.С. Набиев, С.Ш. Рашидова, С.М. Югай // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С. 11-16.
28. Лопатина, С.С. Влияние температуры на водонабухание резин / С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Д.А. Нилидин, Н.В. Сычев, Е.В. Брюзгин, С.Ю. Оноколов // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2018. – № 4(214). – С. 120-123.
29. Целых, Е.П. Влияние типа полимерной основы на кинетику водонабухания резин / Е.П. Целых, М.Н. Нагорная // Каучук и резина. – 2023. – Т. 82, – № 3. – С. 108-115.
30. Dehbari N. Water-swellaable rubber with nanotechnology-enabled super capacity as smart water-leakage sealant: Diss.– Flinders University, School of Computer Science, Engineering and Mathematics. – 2017. – 186 с.
31. Seyger, R. The future of swelling elastomers: An elastomer manufacturer's view of swelling elastomer developments and market trends/ R. Seyger,

S. Resink, H. Harms, R. Hibberd // The Journal of Engineering Research. – 2013. – Vol. 10(1), – P.50-64.

32. Lee W.F. Superabsorbent polymeric materials. Swelling behaviors of crosslinked poly(sodium acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) in aqueous salt solution / W.F. Lee, R.J. Wu // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – Vol. 67. – P.1099-1114.

33. Галиханов, М.Ф. Разработка и изучение свойств гидросорбционного материала на основе смесового термопластичного вулканизата / М.Ф. Галиханов, Д.М. Ахмедзянова, Н.Р. Никитин // Каучук и резина. – 2016. – № 6. – С. 6-11.

34. Ахмедзянова, Д.М. Исследование гидросорбционного материала на основе термопластичной резиновой смеси / Д.М. Ахмедзянова, М.Ф. Галиханов, Н.Р. Никитин // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №8. – С. 76-80.

35. Пат. 2007141993 Российская Федерация / Гидрофильные полимеры с обращенной фазой и их применение в набухающих в воде эластомерных композициях / М. П. Баттерс, М. Скиннер, Б. Лонер, А. Бигджин. – заявл. 05.04.2006: – опубл. 10.02.2011

36. Кетова, Ю.А. Тестирование технологии предварительно сшитых частиц полимерного геля для ограничения водопритоков на фильтрационных ядерных моделях / Ю.А. Кетова, Б. Бай, Г.П. Хижняк, Е.А. Гладких, С.В.Галкин // Записки горного института. – 2020. – Т. 241. – С. 91-96.

37. Черезова, Е.Н. Влияние натрий-карбоксиметилцеллюлозы на свойства высоконаполненных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, М.Ф. Галиханов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2021. – № 3. – С. 33-37.

38. Авлоев, Х.Х. Сорбционная активность пектиновых полисахаридов к ионам двухвалентных металлов: дис. ... канд. техн. наук. / Х.Х.Авлоев. – Душанбе, – 2021. – 124 с.

39. Каплан, И.Г. Межмолекулярные взаимодействия / И.Г. Каплан, О.Б. Родимова // Успехи физических наук. – 1978. – Т. 126. – №. 11. – С. 403-449.

40. Trakuldee, J. Effect of filler water absorption on water swelling properties of natural rubber / J. Trakuldee, K. Boonkerd // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – Т. 223. – №. 1. – С. 012007.

41. Пат. 2751316 Российская Федерация. Резиновая смесь / Э.А. Шарафетдинов, С.П. Антипов, К.М. Марданшин, А.М. Лебедев, Л.Ф. Волкова, А.Р. Мухтаров. – заявл. 05.04.2006, – опубл. 10.02.2011.
42. Пат. 2700604 Российская Федерация. Резиновая смесь /Н.Ф. Ушмарин, Е. Н. Егоров, И.С. Спиридонов, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов. – заявл. 22.03.2019, – опубл. 18.09.2019.
43. Пат. 2685350 Российская Федерация. Водонефтенабухающая эластомерная композиция / С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Н.В. Сычев, Д.В. Демидов, Д.А. Нилидин, Я.Ю. Савченко, И.А. Новаков. – заявл. 18.08.2018, – опубл. 17.04.2019.
44. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы: учебное пособие. / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев // – Москва: Лесная промышленность, 1978. – 368 с.
45. Shen, F. Recent Advances in Mechanochemical Production of Chemicals and Carbon Materials from Sustainable Biomass Resources / F. Shen, X. Xiong, J. Fu, J. Yang, M. Qiu, X. Qi, D.C.W. Tsang // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2020, – Vol. 130, – P. 109944.
46. Сарканен, К.Б. Лигнины (структура, свойства и реакции) / К.Б. Сарканен, К.Х. Людвиг // пер. с англ. – М.: Лесная промышленность, – 1975. – 632 с.
47. Илюшкина, Е.С. Сравнительная оценка возможностей и ограничений использования гидролизного лигнина в качестве вторичного сырья / Е.С. Илюшкина, В.Ю. Конюхов // Polytech Journal. – 2012. – № 11 (70). – С. 216–221.
48. Алешина, Л.А. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокмпозитов на их основе: учебное пособие. / Л.А. Алешина, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех // – Петрозаводск. – 2014. – 240 с.
49. Yamashiki, T. Characterisation of cellulose treates by the steam explosion method. Part 3. Effect of crystal forms (cellulose I, II and III) of original cellulose on changes in morphology, degree of polymerization, solubility and supermolecular structure by steam explosion / T. Yamashiki, T. Matsui, M. Saitoh, Y. Matsuda, K. Okajima, K. Kamide, T. Sawada // British polymer journal. –1990. – Vol. 22. –N 3. – P. 201–212.

50. Пат. 2731957 Российская Федерация. Способ получения целлюлозы / Т.Р. Дебердеев, А.А. Александров, К.С. Момзякова, А.В. Канарский, З.Т. Валишина, А.В. Ибрагимов, З.Р. Шакиров, О.В. Стоянов, Р.Я. Дебердеев. – заявл. 23.12.2019, – опубл. 09.09.2020.

51. Пат. 2767004 Российская Федерация. Способ получения целлюлозы / Т.Р. Дебердеев, А.А. Александров, К.С. Момзякова, О.В. Михайлов, З.Т. Валишина, А.В. Канарский, Дебердеев Р.Я., Стоянов О.В. – заявл. 11.03.2021, – опубл. 16.03.2022.

52. Момзякова, К.С. Экструзионная технология получения порошков целлюлозы различного происхождения / К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, З.Т. Валишина, Р.Я. Дебердеев, А.В.Ибрагимов // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2019. – №1-2. – С. 79.

53. Черезова, Е.Н. Использование порошковой целлюлозы из соломы овса в составе ограниченно набухающих резин для уплотнительных элементов / Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, А.Х.С. М. Абдельрахим, К.А. Момзякова // Каучук и резина. – 2020. – Т. 79, № 2. – С. 72-77.

54. Necolau, M.I. Tailoring an Effective Interface between Nanocellulose and the Epoxidized Linseed Oil Network through Functionalization / M.I. Necolau, B. Bălănuță, A.N. Frone, C.M. Damian // ACS Omega. – 2023, – Vol. 8, – P. 15896–15908.

55. Березин А.С. Механизмы растворения целлюлозы в прямых водных растворителях (обзор) // Березин А.С., Тужиков О.И// Известия волгоградского государственного технического университета. – 2010. –№2 (62). – С. 5-23

56. Вершинин, М.С. Исследование термических характеристик целлюлоз, полученных из растительного сырья. М.С. Вершинин, М.Р. Гараева, В.К. Мингазова // Приволжский научный вестник. – 2017. – №. 3 (67). – С. 10-13.

57. Kamide, K. Cellulose and Cellulose Derivatives: Molecular Characterization and Its Applications / K. Kamide. – Amsterdam, Boston: Elsevier, 2005. – 652 p.

58. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. – СПб.: СПбЛТА, – 1999. – 628 с.

59. Ефимов, К.В. Влияние гидросорбционных полимеров на свойства водонабухающей резины / К.В. Ефимов, Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 64. – №. 10. – С. 90-93.

60. Пат. № 2715543 Российская Федерация. Водонабухающая эластомерная композиция для изготовления уплотнительных элементов пакерного оборудования: С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Н.В. Сычев. – заявл. 07.08.2019: – опубл. 28.02.2020.

61. Коробейников, Г.В. Изменение динамических свойств водонабухающих эластомеров на основе БНК после экспозиции в воде / Г.В. Коробейников, Е.С. Бочкарев, С.С. Смирнова, М.А. Ваниев, И.А. Новаков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2023. – № 5(276). – С. 132-137.

62. Черезова, Е.Н. Влияние добавок целлюлозы травянистых растений на комплекс свойств резин серной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука / Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, Н. М. Х. Аль-Базили, К.А. Момзякова // Вестник технологического университета. –2020. – Т. 23. – № 10. – С. 30-33.

63. Пат. 2096417 Российская Федерация. Способ получения натрий карбоксиметилцеллюлозы / Н.Г. Нигматуллин, А.Г. Нигматуллина, Х.И. Акчуринов, В.С. Терентьев, А.А. Чезлов. – заявл. 02.12.1991, – опубл. 20.11.1997.

64. Батищева, И.А. Влияние pH и концентрации на относительную вязкость водных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы / И. А Батищева, И.Е. Стась // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. – 2018. – С. 251-254.

65. Денисова, М.Н. Физико-химические свойства полисахаридных реагентов, основным компонентом которых является натрий карбоксиметилцеллюлоза / М.Н. Денисова, В.В. Будаева, К.М. Минаев // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. – 2016. – С. 457-464.

66. Базарнова, Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков, В.И. Маркин, И.В. Микушина, Ю.А. Ольхов, С.В. Худенко. – Барнаул, – 2002. – 160 с.

67. Карпова, Е.В. Определение содержания карбоксиметильных групп в

карбоксиметилированной древесине методом ИК-спектроскопии / Е.В. Карпова, Н.Г. Базарнова, В.И. Маматюк //Химия растительного сырья. – 2002. – №. 2. – С. 33-38.

68. Antova, G. Studies upon the synthesis of cellulose stearate under microwave heating / G. Antova, P. Vasvasova, M. Zlatanov // Carbohydrate Polymers, – 2004. – Vol. 57 (2). – P. 131-134.

69. Casaburi, A. Carboxymethylcellulose with tailored degree of substitution obtained from bacterial cellulose / A. Casaburi, Ú.M. Rojo, P. Cerrutti, A. Vázquez, M.L. Foresti //FoodHydrocoll. – 2018. – Vol. 75, – P.147–156.

70. Xiwang, C. Direct carboxylation of cellulose in deep eutectic solvent and its adsorption behavior of methylene blue / Xiwang Cao, Min Liu, Wentao Bi, Jun Lin, David Da Yong Chen // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2022. – Vol. 4, – P.100222.

71. Варламов, В.П. Хитин/хитозан и его производные: фундаментальные и прикладные аспекты / В. П. Варламов, А.В. Ильина, Б.Ц. Шагдарова, А.П. Луньков, И.С. Мысякина // Успехи биологической химии. –2020. – Т. 60, – С. 317–368.

72. Гришин, А.А. Хитин и хитозан: химия, биологическая активность, применение / А.А. Гришин, Н.В.Зорина, В.И. Луцкий //Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – №. 1 (6). – С. 29-34.

73. Байбурдов, Т.А. Синтез и физико-химические свойства привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров / Т.А. Байбурдов, С.Л. Шмаков // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология. – 2020. – Т. 20. – №. 1. – С. 38-48.

74. Лопатина, С.С. Эффективность применения хитозана в водонабухающих резинах / С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Д.А. Нилидин, О.И. Тужиков, Е.Б. Чернышова, В.М. Ярцева//Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2018. – №. 4. – С. 123-127.

75. Лопатина, С.С. Разработка водонепропускающих резин, предназначенных для колонных пакеров / С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Н.В. Сычев, Д.В. Демидов, Д.А. Нилидин, Е.В. Брюзгин // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2017. – № 11(206). – С. 91-96.

76. Ань, К.Пенополиуретан, наполненный хитозаном - сорбент для

ликвидации нефтяных загрязнений /К. Ань, Д. Фазылова, А. Назирова, Л.Зенитова, В. Янов // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23(5). – С. 37-41.

77. Куен Т.К.А. Хитозансодержащие пенополиуретаны в качестве поглотителей нефтеразливов /Т.К.А. Куен, Л.А. Зенитова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 2. – С.7-21.

78. Мороз, А. Д. Получение привитых сополимеров хитозана и исследование их водонабухающих свойств / А.Д. Мороз, С.С. Дрябина, М.А. Ваниев, Ж.Н. Малышева, И.А. Новаков //Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2021. – № 12(259). – С. 83-90.

79. Чернышова, Е.Б. Влияние альдегидов на основе полисахаридов на свойства хитозановых пленок / Е.Б. Чернышова, В.А. Журавлева, Е.А. Коннова, А.С. Березин, О.И. Тужиков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2016. – №. 12. – С. 138-142.

80. Леньшина, Н. А. Функционализация альгината для микроинкапсуляции инсулин-продуцирующих клеток / Н.А. Леньшина, А.Н. Конев, М.А. Батенькин, П.С. Бардина, Е.И. Черкасова, А.В. Кашина, Е. В. Загайнова, В.Е. Загайнов, С.А. Чесноков // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2021. – Т. 63. – №. 6. – С. 383-418.

81. Raus, R.A. Alginate and alginate composites for biomedical applications / R.A. Raus. W.M.F.W. Nawawi, R.R. Nasaruddin //Asian Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2021. – Vol. 16. – N. 3. – P. 280-306.

82. Самсонов, Ф.А. Изучение металлосвязывающей способности альгината натрия / Ф. А. Самсонов //Литьё и металлургия. – 2015. – №. 1 (78). – С. 77-79.

83. Gao, X. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginatebased adsorbent-a review and new perspectives/ X. Gao, C. Guo, J. Hao, Z. Zhao, H. Long, M.Li // International journal of biological macromolecules. – 2020. – Vol. 164. – P. 4423-4434.

84. Макарова, К.Е.Альгинаты с различными молекулярными массами как сорбенты ионов кадмия и свинца / К. Е. Макарова, Е. В. Хожаенко, В. В.

Ковалев, Е.А. Подкорытова, Р.Ю. Хотимченко//Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15. – №. 3-6. – С. 1841-1844.

85. Пат. 2428440 Российская Федерация / Вулканизуемая резиновая смесь / Д. С. Лысов, С.И. Багаев, Н.Б. Багаева. – заявл. 03.11.2009, – опубл. 10.09.2011.

86. Осовская, И.И. Гидрофильные свойства природных полимеров. Гидрофильные свойства растительных полимеров: Учебное пособие / И.И. Осовская, А.Ю. Добош. ВШТЭ СПбГУПТД: СПб. 2020. – 80 с.

87. Ebrahimi, R. Ultrasonic degradation of poly (acrylic acid co acrylamide) hydrogels in aqueous solutions / R. Ebrahimi, M.H. Ghasemzadeh, A.R. Safdari // Journal of Organic Chemistry. – 2011. – Vol.1. – P. 1–16.

88. Иванов, Ю.С. Производство сульфатной целлюлозы: учебное пособие. Ч.1 // Ю.С. Иванов, А.Б. Никандров, А.Г. Кузнецов – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, – 2017. – 77 с.

89. Карманов, А.П. Лигнин. Структурная организация и самоорганизация / А.П. Карманов // Химия растительного сырья. – 1999. – № 1. – С. 65–74

90. Арбузов, В.В. Композиционные материалы из лигнинных веществ / В.В. Арбузов – М.: Экология, 1991. – 208 с.

91. Грунин, Ю.Б. Микроструктура целлюлозы и ее изучение методом ЯМР / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Е.А. Никольская, В.И. Таланцев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2012. – Т.54. – № 3. – С. 397–405.

92. Мидько, А.О. Полиакрилат натрия в качестве суперпоглощающего средства / А.О. Мидько // E-Scio. – 2023. – №. 3 (78). – С. 448-466.

93. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review/ K. Kabiri, H. Omidian, M.J. Zohuriaan-Mehr, S. Doroudiani //Polymer composites. – 2011. – Vol. 32. – N. 2. – P. 277-289.

94. Yu, Y. Graphene oxide and hyperbranched polymer-toughened hydrogels with improved absorption properties and durability / Y. Yu, L.C.X. De Andrade, L. Fang, J. Ma, W. Zhang, Y. Tang // Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 50. – P. 3457-3466.

95. Zohuriaan-Mehr, M.J. Super absorbent polymer materials: areview / M.J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri // Iran. Polym. Jour. – 2008. – Vol. 17 (6). – P.451-477.

96. Пат. 2252233 Российская Федерация. Композиция на основе полиакриламида / Т.В. Шевченко, Е.В. Ульрих, М.А. Яковченко, В.Л. Осадчий, В.П. Амеленко. – заявл. 15.07.2003, – опубл. 20.05.2005.

97. Ибрагимова, М. Использование композиционных средств для фиксации формы деталей одежды / М. Ибрагимова, С. Ш. Ташпулатов // Экологические и ресурсосберегающие технологии промышленного производства. – С. 118-120.

98. Лопатин, В.В. Структура и свойства полиакриламидных гелей, применяемых в медицине / В.В. Лопатин, А.А. Аскадский, А.С. Перегудов, В.А. Берестнев, А.Б. Шехтер // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2004. – Т. 46. – №. 12. – С. 2079-2090.

99. Телин, А.Г. Изучение реологических свойств водонабухающего полиакриламида марки FS 305 для разработки технологий водоизоляционных работ на нефтяных скважинах / А.Г. Телин, Т.И. Зайнетдинов, М.Э. Хлебникова // Труды Института механики Уфимского научного центра РАН. – 2006. – Т. 4. – С. 207-223.

100. Каблов, В. Ф. Разработка нефтенабухающих эластомеров для уплотнительных элементов пакерного оборудования / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева, Е.В. Шапоров, Е.Е. Ситников // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – №. 5. – С. 63-66.

101. Лопатина, С.С. Разработка и исследование свойств водонефтенабухающих эластомеров для заколонных пакеров: дис. ... канд. тех. наук / С.С. Лопатина. – Волгоград, 2021. – 131с.

102. Дорошенко, И.А. Влияние сшивающих агентов на набухание поливинилового спирта в воде / И.А. Дорошенко, И.С. Алексеев // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2014. – №. 27. – С. 136-140.

103. Асулян, Л.Д. Гидрогели поливинилового спирта как влагоудерживающие сорбенты. Л.Д. Асулян, В.В. Бояркина, М.В. Агаева // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2021. – №. 1. – С. 13-19.

104. Кролевец, А.А. Применение нано-и микрокапсулирования в фармацевтике и пищевой промышленности. Часть I. Основы

микрокапсулирования / А.А. Кролевец, Ю.А. Тырсин, Е.Е. Быковская // Вестник РАЕН. – 2012. – Т. 12. – №. 4. – С. 123-127.

105. Артюхов А.А. Полимерные гидрогели сшитого поливинилового спирта и его сополимеров и их биомедицинское применение: Автореф. дис. докт. хим. наук / А.А. Анатольевич. – Москва, 2017. – 34 с.

106. Пат. 2759301 Российская Федерация / Способ снижения обводненности скважин и ликвидации внутрипластовых и межпластовых перетоков воды / Э.А. Шарафетдинов, С.П. Антипов, А.М. Лебедев, К.М. Марданшин, А.В. Выдрин. – заявл. 13.07.2021, –опубл. 11.11.2021.

107. Карманова, О.В. Водонабухающие эластомерные материалы строительного назначения / О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин, А.С. Москалев // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, – 2017. – С.110.

108. Карманова, О.В. Эластомерные невулканизированные гидроизоляционные материалы строительного назначения / О.В. Карманова, А.С. Москалев, Ю.Ф. Шутилин, Л.А. Власова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2016. – №. 4 (70). – С. 228-232.

109. Карманова, О.В. Гидроразбухающие эластомерные материалы строительного назначения / О.В. Карманова, А.С. Москалев // Проблемы и инновационные решения в химической технологии "ПИРХТ 2016", – 2016. – С. 26-27.

110. Целых, Е.П. Исследование влияния полимера акриламида АК-639 на гидросорбционные свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука / Е.П. Целых // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. – 2022. – С. 122-123.

111. Рубанова, Р.А. Исследование влияния состава вулканизирующей системы на химическую стойкость резин на основе СКЭПТ-40 к агрессивным средам / Р.А. Рубанова, Г.М. Бутов, В.В. Першин // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2007. – № 10(36). – С. 97-101.

112. Пат. 357846 СССР. Способ определения химической стойкости каучуков и резин / Л.Г. Богатков, Б.М. Красовицкий, Э.А. Шевченко, Л.Б. Шпайзман. – заявл. 17.04.1970, опубл. 25.02.1975.

113. Шашок, Ж.С. Технология эластомерных композиций: учебно-

методическое пособие / Ж.С. Шашок, К.В. Вишневский. – Минск: БГТУ, 2014. – 100 с.

114. Спиридонов, И. С. Влияние технологических добавок на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука / И.С. Спиридонов, Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – №. 10. – С. 53-57.

115. Пат. 2452744 Российская Федерация. Резиновая смесь / М.В. Адов, Л.Г. Панова, С.Я. Пичхидзе, А.В. Зуев. – заявл. 16.11.2009, – опубл. 10.06.2012.

116. Пат. 2569534 Российская Федерация. Композиция на основе бутадиен-нитрильного каучука / Ю.В. Хорошавина, А.Н. Омельченко, Г.А. Николаев, А.С. Рамш, В.И. Клочков, С.К. Курлянд. – заявл. 03.06.2014, опубл. 27.11.2015.

117. Юрченко, А.Ю. Пути улучшения свойств резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков для производства рукавов / А.Ю. Юрченко, Ю.Л. Морозов, Т.Т. Рахматулин, С.В. Емельянов // Каучук и резина. – 2018. – Т. 77, – № 1. – С. 58-61.

118. Пат. 2685351 Российская Федерация. Озоностойкая эластомерная композиция на основе бутадиен-нитрильного каучука / О.О. Тужиков, Е.С. Бочкарев, Н.В. Сычев, С.В. Медников, М.А. Ваниев, Н.В. Сидоренко. – заявл. 28.09.2018, – опубл. 17.04.2019.

119. Кайзер, Ю.Ф. Результаты исследования степени набухания резинотехнических изделий систем гидропривода в смесях рабочей жидкости с легкими фракциями нефти / Ю.Ф. Кайзер, А.В. Лысянников, Н.Н. Малышева и др. // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4. – С. 159.

120. Пат. 0179937 Европейское патентное ведомство. Water-swollable elastomer composition / M. Nakamura, S. Obayashi, Sh. Takemori, H. Tanaka, M. Hirakawa. – заявл. 30.10.1984, – опубл. 07.05.1988.

121. Пат. 0399518 Европейскоепатентноеведомство. Water swollable composite rubbers and their preparation and use / P. Vondráček, P. Lopour, J. Sulc. – заявл. 24.05.1989, – опубл. 23.05.1990.

122. Пат. 8181708 США. Water swelling rubber compound for use in reactive packers and other downhole tools / J.R. Korte, J.J. Thurston, J.E. Goodson. – заявл.

30.09.2008, – опубл. 02.04.2009.

123. Пат. 8181708 США. Water swelling rubber compound for use in reactive packers and other downhole tools / J.R. Korte, J.J. Thurston, J.E. Goodson. – заявл. 30.09.2008, – опубл. 02.04.2009.

124. Пат. 13454959 США. Water Swelling Rubber Compound for Use in Reactive Packers and Other Downhole Tools / J.R. Korte, J.J. Thurston, J.E. Goodson. – заявл. 24.04.2012, – опубл. 16.08.2012.

125. Лопатина, С.С. Набухание резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков в водных растворах хлорида натрия при повышенной температуре / С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Н.В. Сычев, Я.Ю. Савченко, А.Д. Брук // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2019. – № 4. – С. 22-26.

126. Пат. 2653024 Российская Федерация. Водонабухающая резиновая смесь для пакерного оборудования / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева Е.Е. Ситников, Е.В. Шапоров, А.Н. Куцов. – заявл. 22.06.2017, – опубл. 04.05.2018.

127. Пат. 2683462 Российская Федерация. Водонабухающая эластомерная композиция / С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Н. В. Сычев, Е. В. Брюзгин, Д. А. Нилидин, И. А. Новаков. – заявл. 09.08.2018, -опубл. 28.03.2019.

128. Исхаков, А.Р. Совершенствование технологий заканчивания и ремонта скважин созданием водонабухающего пакера: дис. ... канд. тех. наук / А.Р. Исхаков. – Бугульма, 2021. – 117с.

129. Катеев, Р.И. Проведение лабораторных и стендовых исследований при разработке отечественного водонабухающего пакера / Р.И. Катеев, А.Р. Исхаков, И.М. Зарипов, А.А. Исмагилов, А.М.Зарипов // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть, – 2014. – С. 235-240

130. Пат. 13447611 США. Water swellable rubber composition having stable swelling property at high temperatures / S. Choi, L.J. Justice. – заявл. 16.04.2012, опубл. 17.10.2013.

131. Пат. 2685350 Российская Федерация. Водонефтенабухающая эластомерная композиция / С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Н.В. Сычев, Д.В. Демидов, Д. А. Нилидин, Я. Ю. Савченко, И. А. Новаков. – заявл. 08.08.2018, опубл. 17.04.2019.

132. Пат. JPS6162539 Japanese. Production of rubber article swelling with water / M. Aoshima, T. Kitagawa. – заявл. 31.03.1986, – опубл. 15.10.1992.
133. Чалдаева, Д.А. Применение натурального и синтетического каучука в шинной промышленности / Д.А. Чалдаева, А.Д. Хусаинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 11. – С. 195-198.
134. Штейнберг, Е.М. Биоразлагаемый материал на основе полиамида и натурального каучука / Е.М. Штейнберг, Л.А. Зенитова // Молодой ученый. – 2015. – № 3(83). – С. 58-61
135. Adair A. Water-swellable Rubber Based on Hydroxyethylcellulose Grafted Polyacrylamide and Epoxidized Natural Rubber Blends: Diss. PhD / A. Adair. – Prince of Songkla University, – 2022. – 201 p.
136. Пат. 9018144 США. Polymer composition, swellable composition comprising the polymer composition, and articles including the swellable composition / J.R. Korte, J. Thurston. – заявл. 11.12.2009, – опубл. 28.04.2015.
137. Хо, Х.Н. Разработка водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы / Х.Н. Хо, А.П. Рахматуллина, М.А. Ибрагимов, К.З. Ле, В.Х. Данг // Ползуновский вестник. – 2023. – № 2. – С. 184-192.
138. Хо, Х.Н. Использование наноцеллюлозы для модифицирования водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрийкарбоксиметилцеллюлозы / Х.Н. Хо, А.П. Рахматуллина, К.З. Ле, В.Х. Данг // Ползуновский вестник. – 2023. – № 2. – С. 208-216.
139. Пат. 2617101 Российская Федерация. Резиновая смесь / А.В. Иванова, Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров. – заявл. 08.06.2016, – опубл. 20.04.2017.
140. Ji, C. The role of dicumyl peroxide in the preparation of chloroprene rubber/starch/sodium acrylate water-swellable composites / C. Ji, S.S. Song, L.Q. Zhang, Y.P. Wu // Carbohydrate polymers. – 2011. – Vol. 86. – N. 2. – P. 581-586.
141. Пат. 2488685 Российская Федерация. Заколонный самоуплотняющийся манжетный пакер / Т.М. Габбасов, Р.И. Катеев. – заявл. 09.02.12, – опубл. 27.07.13.
142. Иванова, А.В. Исследование влияния метилцеллюлозы и полиакрилата натрия на гидросорбционные свойства резины на основе

хлоропренового каучука / А.В. Иванова, Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. – 2017. – Т. 76. – № 4. – С. 236-239.

143. Исаев, А.А. Разобшение пластов и изоляция межпластовых перетоков при помощи водонабухающих пакеров / А.А. Исаев, В.И. Малыхин, А.А. Шарифуллин // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 3. – С. 127-132.

144. Пат. JPS59145230 Japanese. Production of highly water-swellaable vulcanized rubber product / T. Okita, M. Aoshima, M. Watanabe, M. Ogura. – заявл. 07.02.1983, – опубл. 20.08.1984.

145. Пат. JPS59142238 Japanese. Uncrosslinked water-swellaable rubber composition / T. Okita, M. Aoshima, M. Watanabe, M. Ogura. – заявл. 01.05.1983, – опубл. 15.08.1984.

146. Пат. JPH06322161 Japanese. Method for surface treatment of water-swellaable rubber / Y. Kato, M. Kitagawa, Y. Michiur. – заявл. 03.05.1993, опубл. 22.11.1994.

147. Hron, P. Water-swellaable rubbers containing powdery poly(acrylamide) hydrogel / P. Hron, Z. Vymazalova, P. Lopour // Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics. – 1997. – Vol.245. – P. 203-210.

148. Pervez, T. Comparison between fresh and exposed swelling elastomer / T. Pervez, S. Z. Qamar, M. V. D. Velden // Journal of Elastomers & Plastics. – 2012. – Vol. 44. – N. 3. – P. 237-250.

149. Sun, X. Study on foaming water-swellaable EPDM rubber / X. Sun, G. Zhang, Q. Shi, B. Tang, Z. Wu // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol. 86. – P. 3712-3717.

150. Karmanova, O.V. Elastomer seals for oil production equipment / O.V. Karmanova, Y.F. Shutilin, A.S. Moskalev, E.S. Podval'nyi, V.R. Petrenko, S.V. Safonov // Chemical and Petroleum Engineering. – 2012. – Vol. 53. – P. 642-646.

151. Пат. 20130096038 США. Enhanced oilfield swellaable elastomers and methods for making and using same / B.J. Kim, K.Ch. Spacey, D.L. Bant, W.D. Breach. – заявл. 04.10.2012, – опубл. 18.04.2013.

152. Лопатина, С.С. Водонефтенабухающие резины на основе этиленпропиленового каучука / С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Н.В. Сычев, Д.В.

Демидов, А.А.Черемисин, А.А.Бахтуров// Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2020. – № 12(247). – С. 97-101.

153. Qamar, S.Z. Mechanical testing and characterization of a swelling elastomer / S. Z. Qamar, S. A. Al-Hiddabi, T. Pervez, F. Marketz //Journal of Elastomers and Plastics. – 2009. – Vol. 41. – N. 5. – P. 415-431.

154. Пат. 2699643 Российская Федерация. Резиновая смесь / Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, И.С. Спиридонов. – заявл. 25.03.2019, – опубл. 06.09.2019.

155. Пат. 2686202 Российская Федерация. Резиновая смесь / Н.Ф. Ушмарин, Е.Г. Ефимовский, Е.Н. Егоров, И.С. Спиридонов, С. И. Сандалов, Н.И. Кольцов. – заявл. 04.09.2018, – опубл. 24.04.2019.

156. Егоров, Е.Н. Влияние функциональных ингредиентов на физико-механические и эксплуатационные свойства резин для водонабухающих уплотнительных элементов / Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов и др. // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58. № 6. С. 152-157.

157. Пат. 4740404 США / Waterstop. Sh. Otsugu, M. Terauchi, H. Sasayama, Y. Ishihara, T. Kushida. – заявл 07.10.1985, – опубл. 26.04.1988.

158. Пат. 2786166 Российская Федерация. Резиновая смесь / К.В. Ефимов, Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, – заявл. 15.02.2022, – опубл. 19.12.2022.

159. Пат. 2764685 Российская Федерация. Резиновая смесь для манжеты пакерного устройства, разбухающая в буровом растворе "Полиэмульсан" / А. Ф. Пучков, А. В. Чувилко, В. Б. Звягинцев, А.Н. Куцов, Д.А. Куцов. – заявл. 01.06.2020, – опубл. 19.01.2022.

160. Пат 2009/0131563 США. Starch-(Meth)Acrylate Graft Copolymer, Oil-Swellable Material and Oil- and Water-Swellable Material Comprising the Same, and Sealing Articles and Packers Prepared from said Swellable Material / Q. Wang, A. Cao, H. Yi. – заявл. 30.12.2006, – опубл. 21.05.2009.

161. Ваниев, М.А. Разработка водонабухающих эластомеров для пакерного оборудования / М.А. Ваниев, Н.В. Сычев, С.С. Лопатина, Н.В.Солдатова, В.Ю.Шиянов, Е.В. Брюзгин // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2016. – № 12(191). – С. 74-80.

162. Lang, F. Mechanical, water-swelling, and morphological properties of water-swellaable thermoplastic vulcanizates based on polyvinyl chloride/crosslinked

sodium polyacrylate/chlorinated polyethylene blends / F. Lang, S. Li, F. Du, Z. Wang // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2013. – Vol. 52. – N.9. – P. 1322-1340.

163. Wei, D. Mechanical, Water-Swelling, and Morphological Properties of Water-Swellable Thermoplastic Vulcanizates Based on High Density Polyethylene/Chlorinated Polyethylene/Nitrile Butadiene Rubber/Cross-Linked Sodium Polyacrylate Blends / D. Wei, N. He, J. Zhao, Z. Wang // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2015. – Vol. 54. – N. 6. – P. 616-624

164. Ахмедзянова, Д.М. Изучение сорбционных свойств водонабухающей термопластичной резиновой смеси / Д.М. Ахмедзянова, Н.Р. Никитин // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 12. – С. 40-43.

165. Ахмедзянова, Д.М. Разработка водо- и нефтенабухающих термопластичных вулканизатов с регулируемым временем набухания: дис. ... канд. техн. наук / Д.М. Ахмедзянова. – Казань, 2018. – 109 с.

166. Исаев, А.А. Разобшение пластов и изоляция межпластовых перетоков с применением водонабухающих пакеров / А.А. Исаев, Р.Ш. Тахаутдинов, В.И. Малыхин, А.А. Шарифуллин, К. И. Архипов // Ресурсы Европейского Севера. Технологии и экономика освоения. – 2017. – №. 1. – С. 51-61.

167. Park, J.H. Preparation and characterization of water-swellable natural rubbers / J. H. Park, D. Kim // Journal of applied polymer science. – 2001. – Vol. 80. – N. 1. – P. 115-121.

168. Wang, C. Study on a water-swellable rubber compatibilized by amphiphilic block polymer based on poly (ethylene oxide) and poly (butyl acrylate) / C. Wang, G. Zhang, Y. Dong, X. Chen, H. Tan // Journal of applied polymer science. – 2002. – T. 86. – №. 12. – С. 3120-3125.

169. Nakason, C. Synthesis and characterization of water swellable natural rubber vulcanizates / C. Nakason, Y. Nakaramontri, A. Kaesaman, W. Kangwansukpamonkon, S. Kiatkamjornwong // European polymer journal. – 2013. – Vol. 49. – N. 5. – P. 1098-1110.

170. Пучков, А.Ф. Эластомерная композиция для манжеты пакерного устройства, эксплуатируемая в нефтяной буровой жидкости концентрацией /

А.Ф. Пучков, М.П. Спиридонова, Д.А. Куцов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2022. – №2. – С. 7-12.

171. Пучков, А.Ф. Эластомеры с высоким содержанием карбоксиметилцеллюлозы, модифицированной лактамсодержащей комплексной солью / А.Ф. Пучков, М.П. Спиридонова, Д.А. Куцов и др.// Известия Волгоградского государственного технического университета. -2021. -№ 12 (259). -С. 71-77.

172. Куцов Д.А. Эластомерные композиции с функциональными лактамсодержащими комплексами для манжет пакерных устройств. Дисс... кан. техн. наук. Волгоград. – 2024. – 138 с.

173. Пучков, А.Ф. Эластомерная композиция для манжеты, эксплуатируемой в буровом растворе хлорида кальция повышенной концентрацией / А.Ф. Пучков, М.П. Спиридонова, Д.А. Куцов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2022. – №3. –С.27-32.

174. Новаков, И.А. Состояние и тенденции развития производства и применения водо - и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования / И.А. Новаков, М.А. Ваниев, С.С. Лопатина, Д.А. Нилидин, Н.В. Сычев, Я.Ю. Савченко // Каучук и резина. – 2019. – Т. 7-8. – № 4. – С.228-237.

175. Пат. 2779309 Российская Федерация. Способ изготовления водонабухающего пакера / Р.Ш. Тахаутдинов, А.А. Шарифуллин, М.Ф. Галиханов, Д.М. Ахмедзянова. – заявл. 31.01.2022, – опубл. 06.09.2022.

176. Dehbari, N. Neutralisation and compatibilisation effects on novel water-swelling rubber composites / N. Dehbari, J. Zhao, R. Peng, Y. Tang //Journal of Materials Science. – 2015. – Т. 50. – С. 5157-5164.

177. Han, W. Water-swelling rubber containing small amount of nanofillers with enhanced water swelling durability / W. Han, Y. H. Tang //Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 774. – P. 544-547.

178. Ушмарин, Н.Ф. Разработка и исследование свойств нефтенабухающей резины / Н.Ф.Ушмарин, Д.В.Пелипенко, С.И.Сандалов, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии. – 2017. – С. 119-120.

179. Zhao, J. Electrospun multi-scale hybrid nanofiber/net with enhanced water swelling ability in rubber composites / J. Zhao, N. Dehbari, W. Han, L. Huang,

Y. Tang //Materials and Design. – 2015. – Vol. 86. – P. 14-21.

180. Wang, X. Water-swellaable elastomers for heavy brine environments / X. Wang, A. K. Sadana, V. Mathur //SPE Annual Technical Conference and Exhibition. – 2015. – P. D011S004R002.

181. Пат. 2014145776 Российская Федерация. Набухающая в воде резиновая композиция со стабильными свойствами набухания при высоких температурах / С. Чой, Л.Дж. Джастис. – заявл. 12.04.2013, – опубл. 10.06.2016.

182. Пат. 2015112674 Российская Федерация. Набухающий пакер с контролируемой скоростью набухания, способ его изготовления и способ использования такого пакера / П. Гамстедт, Й. Хинке. – заяв. 03.10.2013, – опубл. 10.12.2016.

183. Сабиров, Р.К. Разработка и применение водонабухающих резин для пакеров нефтедобывающей промышленности / Р.К. Сабиров, Р.Р. Галимов, А.К. Азизова, А.А. Габбасова, Р.И. Катеев // Каучук и резина. – 2018. – Т. 77. – №. 2. – С. 106-107.

184. M.P. Adinugraha, D.W. Marseno / Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (Musa cavendishii LAMBERT) // Carbohydrate Polymers. – 2005. V. 62. – P. 164– 169

185. Pushpamalar, V. Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste / V. Pushpamalar, S.J. Langford, M. Ahmad, Y.Y. Lim // Carbohydrate Polymers. – 2006. – V. 64. – P. 312–318.

186. J. Fu, Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from Musa paradisiaca and Tithonia diversifolia / J. Fu, F. Yang Alabi, L. Lajide, O. Ajayi, A. Adebayo, S. Emmanuel, A. Fadeyi // African Journal of Pure and Applied Chemistry. – 2020. – V. 14. – P. 9–23

187. Пат. 2767004 Российская Федерация. Способ получения целлюлозы / Т.Р. Дебердеев, А.А. Александров, К.С. Момзякова, О.В. Михайлов, З.Т. Валишина, А.В. Канарский, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов. – заявл. 11.03.2021, – опубл. 16.03.2022.

188. Пат. 2773160 Российская Федерация. Способ получения целлюлозы / А.А. Александров, Т.Р. Дебердеев, К.С. Момзякова, О.В. Михайлов, З.Т. Валишина, А.В. Канарский, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов. – заявл. 11.03.2021, – опубл. 31.05.2022.

189. Колосов, П. В. Высокомолекулярные продукты карбоксиметилирования растительного сырья с сорбционными свойствами / П. В. Колосов, Н. Г. Базарнова, В. И. Маркин. – Барнаул: Алтайский государственный университет, – 2014. – 134 с

190. Крысин, А.П. Решение алгоритма: фенольные антиоксиданты - путь к улучшению механических свойств полимерных материалов/ А.П. Крысин, В.П. Фадеева, О.Н. Никуличева, А.А. Нефедов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26, № 2. – С. 149-155. – DOI 10.15372/KhUR20180205

191. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы. / В. М. Никитин А. В. Оболенская В.П. Щеголев // - Москва. Издательство «Лесная промышленность». – 1978. – 367 с.

192. Сыпалова, Ю.А. Исследование структурных особенностей лигнинов высших растений методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Автореферат дисс. ...кхн. Архангельск. – 2023. – 16 с.

193. Левданский, А.В. Изучение органосольвентных лигнинов методами ИК и ЯМР-спектроскопии / А.В. Левданский, А.А. Кондрасенко, Ю.Н. Маляр, В.А. Левданский, Б.Н. Кузнецов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 12, № 2. – С. 201-220. DOI 10.17516/1998-2836-0119

194. Нигматуллина, А.И. Динамический термоэластопласт на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена, модифицированный слоистым силикатом: дис.... канд. техн. наук / А. И. Нигматуллина. – Казань, – 2010. – 174 с.

195. Заикин, А.Е. Влияние содержания акрилонитрила в бутадиен-нитрильном каучуке на свойства динамических термоэластопластов на его основе / А. Е. Заикин, Г. Б. Бобров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 16. – С. 105-109.

196. Дыкман, А.С. Строение высококипящих побочных продуктов производства изопрена и химизм их образования / А.С. Дыкман, В.В. Пинсон, А.М. Флегонтов, В.Е. Шефтер // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 8. – С. 27–34.

197. Момзякова, К.С. Исследование дисперсного состава порошков целлюлозы, полученных с использованием экструзионных технологий / К.С.

Момзякова, Т.Р. Дебердеев, З.Т. Валишина, А.В. Ибрагимов, Р.Я. Дебердеев // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – №. 6. – С. 75-78.

198. Борисова, Т. Ф. Определение карбоксильных групп в отбеленной целлюлозе / Т.Ф. Борисова, Ю.Ф. Миляев // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2014. – № 1-2. – С. 58-65.

199. Аскадский, А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров/ А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. – Химия, – 1983. – 248 с.

200. Ishida H. Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers. Springer Science & Business Media, – 2013, – P. 449.

201. Segal, L. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer / L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin, C.M. Conrad // Textile research journal. – 1959. – V. 29. – P. 786–794. DOI 10.1177/004051755902901003.

202. Джонс, Д.В. Целлюлоза и ее производные / Д.В. Джонс. – Москва: Изд-во Мир, – 1974. – С.119-154

203. **Накып, А.М.** Влияние температуры вулканизации на физико-механические и гидросорбционные свойства водонабухающих эластомеров / **А.М. Накып**, Т. К. Л. До // Сборник материалы XIII Международный молодежный форум. – 2021. – С. 3269-3272.

204. **Накып, А.М.** Исследование физико-механических и сорбционных свойств резин с полимерными водонабухающими наполнителями / **А. М. Накып**, Д. Т. Галиева, Ю. С. Карасева, Е. Н. Черезова // Сборник статьи 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. – Минск. – 2023. – С. 328-331.

205. **Накып, А.М.** Применение порошковых лигноцеллюлозных продуктов в качестве наполнителей резин // **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева. Материалы конкурса научных работ студентов и аспирантов КНИТУ. "ЖИТЬ XXI ВЕКЕ-2023». – Казань, – 2023. – С. 108-112.

206. Ахмадуллин, Э. Э. Сорбционные свойства ограниченно набухающих резин, наполненных порошковым наполнителем из соломы люцерны / Э.Э. Ахмадуллин, **А.М. Накып**, Д.Т. Галиева // Сборник материалов Международной 56-й научной студенческой конференции. – Чебоксары, – 2022. – С. 344-346.

207. Черезова, Е.Н. Использование порошковой целлюлозы, полученной

из отходов хлопкового волокна, в составе гидронабухающей резины / Е.Н. Черезова, **А.М. Накып**, Ю.С. Карасева // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 68, – № 11. – С. 47-53. – DOI 10.37952/ROI-jbc-01/21-68-11-47.

208. Cherezova, E. Application of Epoxidized Soybean Oil in Highly Filled Water-Swelling Rubbers / E. Cherezova, **A. Nakyp**, Y. Karaseva, R. Zhapparbergenov, N. Akylbekov // Engineered Science. – 2023, – 25, – P. 936. –DOI 10.30919/es936.

209. Черезова, Е.Н. Влияние состава резин, наполненных карбокисметилцеллюлозой, на их свойства / Е.Н. Черезова, М.Ф. Галиханов, Ю.С. Карасева, **А.М. Накып** // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96, № 4. – С. 391-396. [Cherezova, E.N. Impact of the Composition of Rubbers Filled with Carboxymethyl Cellulose on Their Properties / E. N. Cherezova, M. F. Galikhanov, Yu. S. Karaseva, **A. M. Nakyp** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2023. – Vol. 96, No. 4. – P. 462-467. – DOI 10.1134/s1070427223040092]

210. Cherezova, E. Influence of Partially Carboxylated Powdered Lignocellulose from Oat Straw on Technological and Strength Properties of Water-Swelling Rubber / E. Cherezova, Y. Karaseva, **A. Nakyp**, A. Nuriev, B. Islambekuly, N. Akylbekov // Polymers. – 2024. – Т. 16. – №. 2. – С. 282.

211. https://himalyans.ru/info/epoksidyrovanoje-soevoje-maslo_primeneniye.html

212. Асошник, И. А. Производство резиновых технических изделий / И. А. Асошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., – 2007. – 972 с.

213. Каримов, О.Х. Модификация лигнина для резиновых композитов / О.Х. Каримов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2022. – № 3-4. – С.12-16.

214. Фрейдин, А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений / А.С. Фрейдин // М.: Химия, – 1981. – 272 с.

215. Дятлов, В. А. Применение ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием для исследования полимеров: учебное пособие / В. А. Дятлов, С. Н. Филатов // – Москва, – 2011. – 60 с.

216. Sun, B. Thermal stability of epoxidized soybean oil and its absorption and migration in poly (vinylchloride) / B Sun, B.I. Chaudhary, C.Y. Shen, D. Mao, D.M.

Yuan, G.C. Dai, B. Li, J.M. Cogen // Polymer Engineering and Science. – 2013. – Т. 53. – №. 8. – С. 1645-1656. doi.org/10.1002/pen.23417

217. Галибеев, С.С. Синергизм в процессах модификации полиолефинов (Обзорная статья) / С.С. Галибеев, А.М. Кочнев, В.П. Архиреев, Р.Р. Спиридонова // Изв. высш. учеб. завед. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 3. – С. 3–13.

218. Кириллова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термопластов. – Л.: Химия. – 1988. – 239 с.

219. **Накып, А.М.** Карбоксиметилирование недревесного целлюлозосодержащего сырья в условиях микроволнового излучения / **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова // Материалы XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения». – Казань. – 2021. – С. 108-109.

220. **Накып, А.М.** Влияние условий микроволнового излучения на процесс карбоксилирования порошковой целлюлозы из недревесного сырья / **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, Н.И. Акылбеков, Н.О. Аппазов, Абдолла Накып // Сборник статей V Международной научно-технической конференции «Минские научные чтения-2022». – Минск, – 2022. – Т. 1. – С. 250-254

221. **Накып, А.М.** Влияние условия СВЧ активации на процесс карбоксилирования порошковой целлюлозы однолетних растений. **А.М. Накып** А.И. Нуриев, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, Абдолла Накып / Материалы III Всероссийской научной конференции: Актуальные проблемы науки о полимерах // – Казань, – 2023. – С. 75-77.

222. **Nakyp, A.** Extraction of Lignocellulose from Rice Straw and Its Carboxymethylation When Activated by Microwave Radiation / **A. Nakyp**, E. Cherezova, Y. Karaseva, K. Shalmagambetov, A. Aleksandrov, R. Zhapparbergenov, N. Akylbekov, R. Turmanov // Polymers. – 2024. – 16(22), – P. 3208. – DOI:10.3390/polym16223208

223. **Накып, А.М.** Степень кристалличности лигноцеллюлозы из соломы риса и продукта ее модифицирования / **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева // – 2024. – Т. 27, № 12. – С. 39-45. – DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_39.

224. Черезова, Е.Н. Оценка долговечности ограниченно набухающей резины, наполненной модифицированной порошковой целлюлозой из отходов хлопка / Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, **А.М. Накып** // ВСЕ МАТЕРИАЛЫ. Энциклопедический справочник. – 2023. – № 2. – С. 42-48. – DOI 10.31044/1994-6260-2023-0-2-42-48. [Cherezova, E.N. Evaluation of the Durability of Limited Swelling Rubber Filled with Modified Powdered Cellulose from Cotton Waste / E.N. Cherezova, Yu.S. Karaseva, **A.M. Nakyp** // Polymer Science, Series D. – 2023. – Vol. 16, No. 3. – P. 681-686. – DOI 10.1134/s1995421223030073]

225. Пат. 2489444 Российская Федерация. Способ получения карбоксиметилцеллюлозы / Э.Л. Аким, Л.Г. Махотина, В.Н. Кряжев, В.И. Никонова, Ю.Г. Мандре, М.В. Коваленко, А.Г. Кузнецов. – заявл. 03.07.2012, – опубл. 10.08.2013.

226. Heinze, T. Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose / T. Heinze, K. Pfeiffer // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1999. – Т. 266. – №. 1. – С. 37-45.

227. Rahman M. H. K. A. Studies on carboxymethylcellulose / M. K. A. Rahman // Pakistan J. Sci. Ind. Res. – 1970. – Т. 12. – С. 400-407.

228. Karabinos, J.V. Carboxymethylcellulose / J.V. Karabinos, M. Hindert //Advances in carbohydrate chemistry. – Academic Press, – 1954. – Т. 9. – С. 285-302.

229. Heinze T. Etherification of cellulose /T. Heinze, O.A. El Seoud, A. Koschella //Cellulose derivatives: Synthesis, structure, and properties. – 2018. – С. 429-477.

230. Pinto E. et al. Cellulose processing from biomass and its derivatization into carboxymethylcellulose: A review //Scientific African. – 2022. – Т. 15. – С. e01078.

231. Pushpamalar, J. Biodegradable polysaccharides for controlled drug delivery / J. Pushpamalar, A.K. Veeramachineni, C. Owh, X.J. Loh, //ChemPlusChem. – 2016. – Т. 81. – №. 6. – С. 504-514.

232. Rachtanapun, P. Carboxymethyl cellulose film from durian rind / P. Rachtanapun, S. Luangkamin, K. Tanprasert, R. Suriyatem // LWT - Food Science and Technology. – 2012. – V. 48. – P. 52–58.

233. Fu, J. Preliminary research on bamboo degumming with xylanase / J. Fu, X. Yang, C. Yu // Biocatalysis and Biotransformation. – 2008. – №. 5. – С.450-454.

234. Yeasmin, M.S. Synthesis of highly substituted carboxymethyl cellulose depending on cellulose particle size / M.S. Yeasmin, M.I.H. Mondal // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2015. – V. 80. – P. 725–731.

235. Ibikunle, A.A. Food grade carboxymethyl cellulose preparation from African star apple seed (*Chrysophyllum albidum*) shells: Optimization and characterization / Ibikunle, A. A., Ogunneye, A. L., Soga, I. J., Sanyaolu, N. O., Yussuf, S. T., Sonde, O. I., & Badejo, O. A // *Ife Journal of Science*. – 2019. – V. 21. – P. 245–255.

236. Арапова, О.В. Переработка лигнина в жидкие продукты в присутствии Fe и Ni под воздействием микроволнового излучения / О.В. Арапова, А.В. Чистяков, Т.А. Паланкоев, Г.Н. Бондаренко, М.В. Цодиков // *Нефтехимия*, – 2020, – Т. 60, – № 5, – С. 630–636.

237. Арапова, О.В. Каталитическая переработка лигнина в жидкие продукты под воздействием микроволнового излучения / О.В. Арапова, А.В. Чистяков, Р.С. Борисов, Т.А. Паланкоев, М.В. Цодиков // *Нефтехимия*, – 2019, – Т. 59, – № 8, – С. 962–970.

238. Маркин, В.И. Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья (обзор) / В.И. Маркин, М.Ю. Чепрасова, Н.Г. Базарнова // *Химия растительного сырья*. – 2014. – №4. – С.21-42

239. Peng, X.W. Microwave-induced synthesis of carboxymethyl hemicelluloses and their rheological properties / X.W. Peng, J.L. Ren, L.X. Zhong, X.F. Cao, R.C. Sun // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2011. – Т. 59. – №. 2. – С. 570-576.

240. Zhang, G.L. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from cotton stalk using microwave heating / G.L. Zhang, L. Zhang, H. Deng, P. Sun // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2011. – Т. 86. – №. 4. – С. 584-589.

241. Pat. 19938501 Germany. Verfahren zur Herstellung von Carboxymethylcellulose / H. Thielking, W. Koch, K. Nachtkamp, B. Ondruschka, M. Nuechter, U. Heinze, D. Klemm. – заявл. 13.08.1999, – опубл. 15.02.2001.

242. Díaz-Ortiz, Á.A. critical overview on the effect of microwave irradiation in organic synthesis / Á. Díaz-Ortiz, P. Prieto, A. De La Hoz // *The Chemical Record*.

– 2019. – Т. 19. – №. 1. – С. 85-97.

243. Singh, V. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide / V. Singh, A. Tiwari, D.N. Tripathi, R. Sanghi // *Polymer*. – 2006. – Т. 47. – №. 1. – С. 254-260.

244. Петрова, Е.М. Эффект микроволнового излучения в химических реакциях / Е.М. Петрова, Л.М. Юнусова, Т.М. Богачева, Р.А. Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович // *Вестник Технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 3. – С. 28-32.

245. Ni J. Hydrolysis behavior of regenerated celluloses with different degree of polymerization under microwave radiation / J. Ni, N. Teng, H. Chen, J. Wang, J. Zhu, H. Na // *Bioresource Technology*. – 2015. – Т. 191. – С. 229–233.

246. Wang, J. Recent advances in the catalytic production of glucose from lignocellulosic biomass / J. Wang, J. Xi, Wang Y. // *Green Chemistry*. – 2015. – Т. 17. – №. 2. – С. 737-751.

247. Молодцова, М.А. Возможности и перспективы использования микроволнового излучения в промышленности (обзор) / М.А. Молодцова, Ю.В. Севастьянова // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. – 2017. – № 2(356). – С. 173-187. – DOI 10.17238/issn0536-1036.2017.2.173.

248. Wu, Y. Microwave-assisted hydrolysis of crystalline cellulose catalyzed by biomass char sulfonic acids / Y. Wu, Z. Fu, D. Yin, Q. Xu, F. Liu, C. Lu, L. Mao // *Green Chemistry*. – 2010. – Т. 12. – №. 4. – С. 696-700.

249. Бокач, Н.А. Справочные таблицы по теоретическим основам органической химии и металлоорганической химии переходных элементов: учебное пособие / Н.А. Бокач, Д.С. Болотин, В.П. Боярский, М.А. Кинжалов, П.М. Толстой, Т.Г. Чулкова // – СПб.: Изд-во ВВМ, 2020. - 58 с.

250. Rahman, M.S. Recent Developments of Carboxymethyl Cellulose / M.S. Rahman, M.S. Hasan, A.S. Nitai, S. Nam, A.K. Karmakar, M.S. Ahsan, M.J.A. Shiddiky, M.B. Ahmed // *Polymers*, – 2021, – Vol. 13, – P. 1345. – DOI 10.3390/polym13081345

251. Иоелович, М.Я. Модели надмолекулярной структуры и свойства целлюлозы/ М.Я. Иоелович // *Высокомолекулярные соединения*. – 2016. – Т.58, – № 6. – С. 604-624.

252. Идентификация структуры травяной целлюлозы / Н.П. Григорьева,

И.Н. Галимуллин, О.К. Нугманов и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17, – №23. – С. 362-367.

253. Момзякова, К.С. Подходы к оценке степени кристалличности порошковых целлюлоз из травянистых растений/ К.С. Момзякова, З.Т. Валишина, А.А. Шинкарёв и др. // XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: матер. конф. – Москва – Казань – Уфа – Йошкар-Ола, – 2020. – С.123-124.

254. Момзякова, К.С. Совершенствование технологии получения целлюлозы из травянистых растений: дис. ... канд. техн. наук / К.С. Момзякова. – Казань, – 2021. – 150 с.

255. Момзякова, К.С. Сравнительный рентгеноструктурный анализ целлюлоз хлопка и травянистых растений / К.С. Момзякова, А.А. Шинкарев, Т.Р. Дебердеев, З.Т. Валишина, А.А. Берлин, Р.Я. Дебердеев // Химия растительного сырья. – 2021. – №. 3. – С. 61-71.

256. Nelson, M. L. Relation of Certain Infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III, and of amorphous cellulose / M.L. Nelson, R.T. O'Connor // Journal of Applied Polymer Science. – 1964. – Vol. 8, – № 3. – P. 1311-1324.

257. Момзякова, К.С. Рентгеноструктурный анализ целлюлоз из травянистых растений / К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, А.А. Шинкарёв, З.Т. Валишина, А.А. Берлин, Р.Я. Дебердеев // Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием. – Улан-Удэ. – 2020. – С. 139-140.

258. Алешина Л.А., Гуртова В.А., Мелех Н.В. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокompозитов на их основе. Петрозаводск: ПетрГУ, – 2014. – 244 с.

259. Desplentere, F. Micro-CT characterization of variability in 3D textile architecture / F. Desplentere, S.V. Lomov, D.L Woerdeman, I. Verpoest, M. Wevers, A. Bogdanovich // Composites Science and Technology. – 2005. – Т. 65. – №. 13. – С. 1920-1930.

260. Дейнеко, И.П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе / И.П. Дейнеко // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2004. – №. 4. – С. 96-112.

261. Вершинин, М.С. Исследование термических характеристик целлюлоз, полученных из растительного сырья / М.С. Вершинин, М.Р. Гараева, В.К. Мингазова // Приволжский научный вестник. – 2017. – №. 3 (67). – С. 10-13.
262. Ceylan, Ö. The effect of water immersion on the thermal degradation of cotton fibers / Ö. Ceylan, L. Van Landuyt, H. Rahier, K De Clerck // Cellulose. – 2013. – Т. 20. – №. 4. – С. 1603-1612.
263. Вершинин, М.С. Исследование термических характеристик целлюлоз, полученных из растительного сырья / М.С. Вершинин, М.Р. Гараева, В.К. Мингазова // Приволжский научный вестник. – 2017. – №. 3 (67). – С. 10-13.
264. Фенгель, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгель, Г. Вегенер // М.: Лесн. пром-сть, – 1988. – 512 с.
265. Галимуллин, И.Н. Анализ структуры травяной целлюлозы для применения в щебеночно-мастичном асфальтобетоне / И. Н. Галимуллин, Н. Ю. Башкирцева, О. К. Нугманов, Н. П. Григорьева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 23. – С. 345-347.
266. Lu, H. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue / H. Lu, Y. Gui, L. Zheng, X. Liu // Food research international. – 2013. – Т. 50. – №. 1. – С. 121-128.
267. **Накып, А.М.** Порошковая карбоксилированная лигноцеллюлоза из соломы овса в качестве наполнителя ограниченно набухающих резин / **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, А.И. Нуриев // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 8. – С. 58-63. – DOI 10.55421/1998-7072_2023_26_8_58.
268. Черезова, Е.Н. Порошковые карбоксилированные лигноцеллюлозы в качестве наполнителей набухающих резин / Е.Н. Черезова, **А.М. Накып**, Ю.С. Карасева // Известия кабардино-балкарского государственного университета. – 2024. – № 1. – С. 84-89.
269. **Накып, А.М.** Возможности влияния природных модифицированных полимеров на набухающую способность вулканизатов. **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева. Сборник трудов XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Сириус. – 2024. – С. 226.

270. Черезова, Е.Н. Порошковые целлюлозосодержащие продукты в качестве модификаторов и наполнителей резин / Е.Н. Черезова, **А.М. Накып**, Ю.С. Карасева // Материалы XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик. – 2023. – С. 439.

271. **Накып, А.** Абсорбирующий полимер на основе акриловой кислоты и акриламида для ограниченно набухающих резин / **А., Накып**, Е., Черезова, Ю., Карасева, А., Сорокин, М. Лавлинская // Полимеры – 2024: Сборник тезисов Девятой Всероссийской Каргинской конференции, – Москва, – 2024. – С. 59.

ПРИЛОЖЕНИЕ

АКТ

о проведении испытаний ограниченно набухающих резин, предназначенных для изготовления уплотнительных элементов, наполненных лигноцеллюлозой и карбоксиметилированной лигноцеллюлозой

В ЦЗЛ АО «КВАРТ» в период с 1 сентября по 30 октября 2024 года проведены испытания образцов резин, ограниченно набухающих в водных средах, содержащих в качестве водонабухающего наполнителя порошковую лигноцеллюлозу или порошковую карбоксиметилированную лигноцеллюлозу, которые получены, по методикам, разработанным в ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Рецептура резиновых смесей разработана с участием Карасевой Ю.С., Накыпа Абдиракыма Муратулы.

Испытания резин, изготовленных на основе бутадиен-нитрильного каучука по рецептурам, предоставленным ФГБОУ ВО «КНИТУ», проведены в отношении следующих параметров: условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, эластичность по отскоку, стойкость к термостарению, способность к набуханию в водных средах различной минерализации.

Условия проведения испытаний соответствуют ГОСТ.

Испытаны по 5 опытных образцов каждого состава, включающих 150 мас.ч. водонабухающего наполнителя на 100 мас.ч. каучука БНКС-28 АМН (размер частиц 0,5 – 1 мм).

Полученная в ходе проведения испытаний информация позволила сделать следующие выводы:

- Использование предложенных рецептур, предназначенных для изготовления уплотнительных элементов, позволило увеличить условную прочность резины при растяжении в 2-3 раза в сравнении с контрольными образцами, наполненными промышленно используемым наполнителем NaКМЦ.
- Разработанные ограниченно набухающие резины имеют более высокую термостабильность, что увеличивает надежный срок эксплуатации, имеют достаточную степень набухания при действии солевых растворов.

Главный инженер АО «КВАРТ»

Хисамиев Л.Р.



1 11 2024