

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Черезова Елена Николаевна

Официальные оппоненты: **Спиридонова Марина Петровна**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», Волжский политехнический институт (филиал), директор ВПИ
Сандалов Сергей Иванович, кандидат технических наук, акционерное общество «Чебоксарское производственное объединение имени В.И. Чапаева», заместитель генерального директора резино-технического производства

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет», г. Киров

Защита диссертации состоится «4» июня 2025 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, каб. А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=546282>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет и на e-mail: upak@kstu.ru.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней)

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент

Каримова Лиана Кати́фьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 адаптивное 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. Спиридоновой, 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) или 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 изучаются в качестве ВНН целлюлоза и наноцеллюлоза. Однако текущие исследования в этом направлении не позволяют в полной мере оценить потенциал их применения 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, хорошей 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 применена порошковая лигноцеллюлоза (ЛЦ), получаемая из соломы сельскохозяйственных растений, технология выделения которой разработана и не так трудоёмка, как выделение чистой целлюлозы, либо её карбоксиметилированные производные. Содержание небольшого количества

лигнина, в структуру которого входят олигомеры с замещенными фенольными фрагментами, может способствовать повышению прочностных характеристик и термостабильности резин.

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 их 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-Скетчарда 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, имеющей 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); 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 результатам 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, заключения, 1 приложения, списка использованной литературы из 271 наименований. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 34 таблицы.

Во введении аргументирована актуальность темы исследования, определены цель и задачи, сформулированы научная новизна, практическая ценность работы, положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлен обзор структур и свойств водонабухающих наполнителей и эластомеров, используемых в рецептурах набухающих резин.

В главе 2 описаны объекты и методы исследования. В качестве полимерной

матрицы использован каучук БНКС-28 АМН (АО «КЗСК»). В качестве водонабухающих наполнителей использованы: натрий карбоксиметилцеллюлоза NaКМЦ (Полицелл КМЦ 9В (ТУ 2216-047-97457491-2011)), порошковая лигноцеллюлоза из соломы сельскохозяйственных культур (ЛЦ) (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристики использованных набухающих наполнителей

Вид растительного сырья	ЛЦ-Рис	ЛЦ-Люцерна	ЛЦ-Овес	Ц-Хлопок
Компонент	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
Обозначения: ЛЦ-Рис - лигноцеллюлоза из соломы риса, ЛЦ-Овес- лигноцеллюлоза из соломы овса, ЛЦ-Люцерна - лигноцеллюлоза из соломы люцерны, Ц-Хлопок – целлюлоза из очёсов хлопка				

Рецептура резиновых смесей представлена в таблице 2. В качестве пластификаторов использованы Оксаль Т-92 (ТУ 20.14.60-029-05766801-2016) и эпоксицированное соевое масло (ЭСМ) (ТУ 6-10-722-72).

Таблица 2 – Рецепттура резиновых смесей

Компонент	Кол-во, мас.ч.	НТД
БНКС-28 АМН	100,0	ТУ 38.30313-2006
Сера техническая	1,5	ГОСТ 127.1-93
Оксид цинка	5,0	ГОСТ 202-84
Стеариновая кислота	1,5	ГОСТ 6484-96
2-меркаптобензтиазол	0,8	ГОСТ 739-74
Технический углерод П 324	45,0	ГОСТ 7885-86
Набухающий наполнитель	150,0	
Пластификатор	0÷50	

Набухание в водных средах с различным рН (NaOH, H₂SO₄, NaCl) и степенью минерализации (табл. 3) определяли по ГОСТ Р ИСО 1817-2009.

Таблица 3 – Минеральный состав водных растворов

Минеральный состав	Содержание ионов, г/л							Плотность, кг/м ³
	Na^+ (K^+)	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Сумма	
Модельный р-р (I)*	59	11	-	110	-	-	180	1100
Модельный р-р (II)*	26	12	-	62	-	-	100	1060
Пластовая вода**	70	11	3	139	0,2	0,7	223,9	1157
*Рекомендации ПАО «Татнефть»; ** Ромашкинское месторождение								

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet iS10» (Thermo Fisher Scientific, США). ТГ-кривые – на приборе STA 6000 (PerkinElmer, США), структурные характеристики ЛЦ и карбоксиметилированной ЛЦ определяли методом рентгеновской дифракции (XRD; Rigaku, MiniFlex 600). Время вулканизации резиновых смесей определяли на реометре MDR-3000A (GOTECH,

Тайвань). Вязкость резиновой смеси по Муни определяли на приборе Mooney Viscozimeter – UGT7080S2 (GOTECH, Тайвань). Упруго-прочностные свойства оценивали согласно ГОСТ 270-81.

Главы 3-5 посвящены анализу результатов расчета термодинамической совместимости водонабухающих наполнителей и пластификаторов с каучуковой матрицей; оптимизации условий карбоксиметилирования ЛЦ из соломы сельскохозяйственных культур; обсуждению результатов физико-механических свойств и набухающей способности резин, наполненных лигноцеллюлозой и её карбоксиметилированными производными.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Совместимость каучука БНКС-28 АМН с набухающими наполнителями и пластификаторами

Для оценки совместимости каучука с набухающими наполнителями и пластификаторами использован метод Гильдебранда-Скетчарда, учитывающий межмолекулярное взаимодействие и ван-дер-ваальсовый объем повторяющихся звеньев компонентов (табл. 4).

Таблица 4 – Параметры растворимости (δ) и термодинамической совместимости (β) БНКС с набухающими наполнителями и пластификаторами

Компонент	δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	β , МДж/м ³	Компонент	δ , (МДж/м ³) ^{1/2}	β , МДж/м ³
БНКС-28 АМН	18,08	-	ЛЦ-Люцерна	18,59	0,26
ПВС	16,43	2,72	ЛЦ-Овес	18,52	0,19
Полиакриловая к-та	17,04	1,73	ЛЦ-Рис	18,47	0,15
Полиакрилат На	16,99	1,82	ЛЦ-Люцерна:Т-92 (83:17)	18,55	0,22
Целлюлоза	17,60	0,03	ЛЦ-Овес:Т-92 (83:17)	18,47	0,15
NaКМЦ (замещ. 0,9)	17,88	0,04	ЛЦ-Рис:Т-92 (83:17)	18,41	0,11
Н-КМЦ (замещ. 0,9)	17,81	0,07	Ц-Хлопок:Т-92 (83:17)	17,91	0,03
Диоктилсебагинат	18,40	0,10	NaКМЦ:Т-92 (83:17)	17,90	0,03
Диоктилфталат	18,30	0,04	ЛЦ-Овес:Т-92 (75:25)	18,37	0,11
Диоктилтерефталат	18,50	0,27	ЛЦ-Овес:ЭСМ (83:17)	18,45	0,12
ЭСМ	18,40	0,10	Ц-Хлопок:ЭСМ (75:25)	18,19	0,01
Оксаль Т-92	17,99	0,01	NaКМЦ:ЭСМ (75:25)	18,25	0,03
Лигнин (модель)	8,93	0,72			

δ – растворимость компонента; $\delta = \frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \times \sum \Delta V_i}$ где ΔE_i^* – вклад атома и типа межмолекулярного взаимодействия в энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько ван-дер-вааль-совый объем молекулы меньше мольного объема; N_A – число Авогадро; ΔV_i – ван-дер-ваальсовый объем повторяющихся звеньев компонента. β – термодинамическая совместимость компонента с БНКС-28 АМН $\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2$.

Для полимерных систем хорошо совместимыми считают компоненты, имеющие параметр термодинамической совместимости $\beta < 0,5$ МДж/м³. Расчетные данные показали, что целлюлоза (Ц) и карбоксиметиллигноцеллюлоза (КМЛЦ), а также ЛЦ имеют хорошую совместимость с каучуком БНКС-28 АМН. Хорошую совместимость с каучуком также имеют пластификаторы класса сложных эфиров (ДОФ, ДОС, ДОТФ), эпоксидированных растительных масел, производных диоксановых спиртов (Оксаль Т-92). Для дальнейшей работы круг

пластификаторов был ограничен эпоксидированным соевым маслом (ЭСМ) и Оксалем Т-92. Расчет указал также на хорошую общую совместимость с каучуком смесей «набухающий ЛЦ наполнитель + пластификатор».

2. Влияние лигноцеллюлозных наполнителей на реометрические свойства резиновых смесей, физико-механические свойства и набухающую способность резин

На основе реограмм выявлено (табл. 5, 6), что введение исследуемых лигноцеллюлозных наполнителей не оказывает значимого влияния на время достижения оптимума вулканизации. Однако при их введении отмечено возрастание крутящих моментов ($M_{\text{макс}}$, $M_{\text{мин}}$) и вязкости по Муни. Для регулирования вязкости были использованы пластификаторы.

Таблица 5 – Реометрические характеристики высоконаполненных резиновых смесей (150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. БНКС, $T_{\text{вулк.}}=170\text{ }^{\circ}\text{C}$)

№ п/п	ВНН	Пластификатор, 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука					
		-			Т-92		
		$M_{\text{макс}}$, дН·м	ΔM , дН·м	t_{90} , мин	$M_{\text{макс}}$, дН·м	ΔM , дН·м	t_{90} , мин
1	–	44	31	9,4	41	28	9,8
2	NaKMЦ	53	33	9,7	47	30	10,0
3	Ц-Хлопок	57	29	9,6	51	28	9,8
4	ЛЦ-Люцерна	53	33	9,0	50	31	9,4
5	ЛЦ-Овес	59	31	9,6	53	29	9,9
6	ЛЦ-Рис	48	31	9,7	41	27	10,1

Таблица 6 – Реометрические характеристики и вязкость по Муни высоконаполненных резиновых смесей (150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. БНКС)

№ п/п	ВНН	Пластификатор, 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука											
		-			Т-92			ЭСМ			-	Т-92	Т-92
		Реометрические характеристики (Твулк = 160 °С)									Вязкость по Муни, ML (1+4) 100 °С, усл.ед.		
		М _{макс} , дН·м	ΔМ, дН·м	t ₉₀ , мин	М _{макс} , дН·м	ΔМ, дН·м	t ₉₀ , мин	М _{макс} , дН·м	ΔМ, дН·м	t ₉₀ , мин			
1	–	45	29	13,4	38	24	13,8	42	27	13,7	49	44	(Резиновая смесь с ВНН АО «Кварт»*)
2	NaКМЦ	52	32	13,7	43	27	14,4	35	17	14,8	75	64	
3	ЛЦ-Овес	65	40	13,6	56	30	14,1	54	35	14,4	181	160	
4	ЛЦ-Рис	80	45	13,8	60	42	14,2	-	-	-	124	100	
*Резиновая смесь АО «Кварт»: Патент РФ 2580564 (основа – БНКС, ВНН – акрилат натрия)													

*Резиновая смесь АО «Кварт»: Патент РФ 2580564 (основа – БНКС, ВНН – акрилат натрия)

Согласно полученным данным (табл. 7, 8), введение в состав резины ВНН в количестве 150 мас.ч. на 100 мас.ч. БНКС приводило, в целом, к снижению условной прочности при растяжении резины (f_p), относительного удлинения при разрыве (ε_p) и возрастанию твердости резин по Шору А (HSA). Прочность при растяжении резины f_p , наполненной ЛЦ, составила от 9 до 12 МПа, что более чем в 2 раза превышает f_p резины, наполненной промышленной NaKMЦ, f_p которой составила 3,6 МПа, а также более чем в 3 раза превышает f_p водонабухающей резины, выпускаемой АО «Кварт» (г.Казань), f_p которой 1,9 МПа (табл. 7). Введение пластификаторов снижало условную прочность при растяжении резин,

наполненных ЛЦ, но показатель оставался, по-прежнему, в 2-3 раза выше, чем при использовании NaКМЦ. Сравнение f_p резин, включающих в качестве ВНН Ц-Хлопок и ЛЦ, указывало на положительный вклад лигнина в составе ЛЦ в повышении прочностных свойств резин (на 12 % и более).

Таблица 7 – Влияние ВНН на физико-механические свойства резин (150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. БНКС, Твулк.=170 °С)

№ п/п	ВНН	f_p , МПа	R, %	ε_p , %	HSA, усл. ед.
Без пластификатора					
1	–	14,8	27	440	67
2	NaКМЦ	3,6	23	160	87
5	Ц-Хлопок	8,9	20	60	94
3	ЛЦ-Люцерна	10,2	20	50	100
4	ЛЦ-Рис	10,7	21	30	88
7	ЛЦ-Овес	12,2	19	30	98
6	NaКМЦ:Ц-Хлопок (1:1)	6,4	21	-	89
8	NaКМЦ:ЛЦ-Овес (1:1)	8,5	20	-	94
Пластификатор Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)					
9	NaКМЦ	3,2	25	220	72
12	Ц-Хлопок	6,4	22	80	76
10	ЛЦ-Люцерна	8,9	21	70	79
11	ЛЦ-Рис	9,1	24	60	77
14	ЛЦ-Овес	9,9	25	-	92
13	NaКМЦ:Ц-Хлопок (1:1)	5,2	23	120	75
15	NaКМЦ:ЛЦ-Овес (1:1)	7,6	22	-	82
Промышленный образец водонабухающей резины, АО «КВАРТ»					
16	Акрилат натрия	1,9	43	75	64

Таблица 8 – Влияние ВНН на физико-механические свойства резин (150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. БНКС, Твулк.=160 °С)

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

Смесевые комбинации ВНН, состоящие из равных долей NaKMЦ и ЛЦ (или Ц) имели аддитивные значения прочностных характеристик (табл. 7, 8).

После термостарения резин (100 °С, 72 час.), наполненных ЛЦ, зафиксировано повышение их условной прочности при растяжении (рис. 1). Это можно связать с появлением при термостатировании новых связей за счет функциональных групп наполнителя.

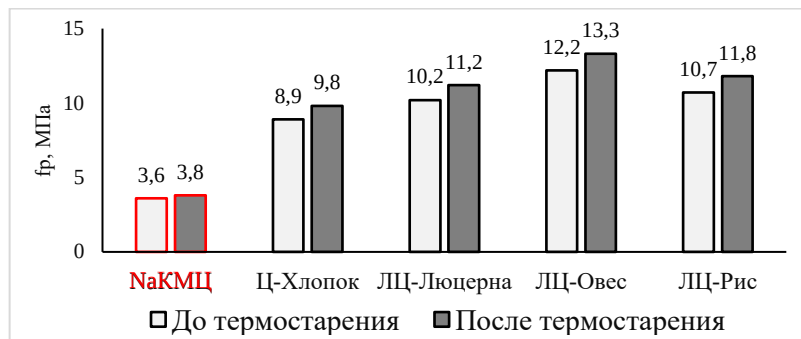


Рис. 1. Влияние ВНН (150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. БНКС) на условную прочность при растяжении резин при термостарении (100°С, 72 час.) (состав без пластификатора, Т вулк.=170° С)

В соответствии с ГОСТ оценена набухающая способность резин в водных растворах по изменению массы и объема. Испытания проведены в щелочной и кислой средах, растворе хлорида натрия, а также в пластовой воде (табл. 9).

Таблица 9 – Влияние набухающего наполнителя на равновесную степень набухания резин (Твулк. =170 °С)

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*	
Без пластификатора					
NaKMЦ	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
NaKMЦ:Ц-Хлоп. (1:1)	55	22	37	29	33
NaKMЦ:ЛЦ-Овес (1:1)	63	22	37	31	34
Пластификатор Т-92 (30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)					
NaKMЦ	105	46	60	57	68
Ц-Хлопок	28	20	20	14	15
ЛЦ-Люцерна	28	14	18	14	17
ЛЦ-Рис	29	18	20	15	19
ЛЦ-Овес	28	15	20	15	19
NaKMЦ:Ц-Хлоп. (1:1)	52	22	32	25	29
NaKMЦ:ЛЦ-Овес (1:1)	60	22	35	28	33
Пластификатор ЭСМ (50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)					
NaKMЦ	102	41	56	52	60
Ц-Хлопок	27	20	17	15	17
NaKMЦ:Ц-Хлопок (1:1)	51	31	36	33	26

*Ромашкинское. мест. (г/л): $Na^+(K^+)-70$; $Ca^{2+}-11$; $Mg^{2+}-3$; $Cl^- - 139$; $CO_3^{2-}-0,2$; $SO_4^{2-}-0,7$.
 $\alpha = [(m-m_0)/m] \cdot 100 \%$, где m – масса набухшего образца, m_0 – масса исходного образца;
 $\alpha = [(V-V_0)/V^*] \cdot 100 \%$, где V – объем набухшего образца, V_0 – объем исходного образца.

Несмотря на то, что при замене наполнителя NaKMЦ на ЛЦ повысилась условная прочность резины при растяжении, образцы имели относительно невысокие показатели по набуханию в водной среде. Масса образцов наполненных ЛЦ и Ц увеличивалась в кислой среде на 12-13 % в сравнении 40 % для резины, наполненной NaKMЦ. В щелочной среде и солевых растворах степень набухания резин, наполненных NaKMЦ, также была выше в 2-4 раза (табл. 9, рис. 2). Во всех случаях объёмное набухание (в %) оставалось на уровне набухания, вычисленного по изменению массы, или несколько выше (табл. 9).

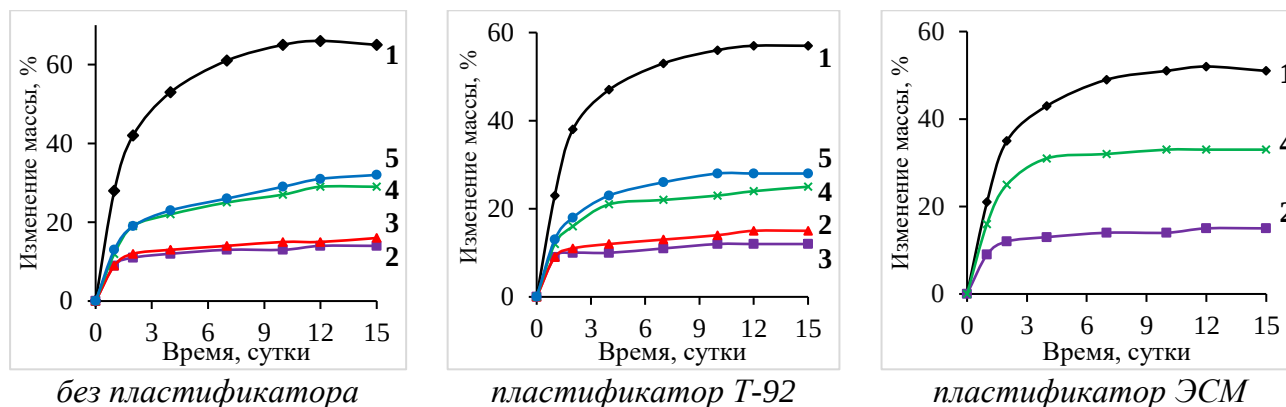


Рис. 2. Изменение массы резин (Твулк. = 170 °С), содержащих различные ВНН, при экспозиции в пластовой воде. ВНН: 1 – NaKMЦ, 2 – Ц-Хлопок, 3 – ЛЦ-Овес, 4 – NaKMЦ : Ц-Хлопок (1:1), 5 – NaKMЦ : ЛЦ-Овес (1:1)

На степень набухания в водных средах температура вулканизации практически не повлияла.

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что за прочностные характеристики резины в значительной степени отвечает ЛЦ, а наличие карбоксильных групп в КМЦ способствует набуханию резины. По-видимому, в карбоксиметилированной целлюлозе, в целом, происходит ослабление межмолекулярных водородных связей. Методами ИК-спектроскопии (табл. 11) и РСА (рис. 4) было далее установлено, что карбоксиметилированная целлюлоза имеет более низкую степень кристалличности в сравнении с целлюлозой и ЛЦ, что тоже может служить причиной снижения прочностных характеристик резины, наполненной КМЦ.

Для решения вопроса повышения способности резины к набуханию было принято решение о частичном карбоксиметилировании лигноцеллюлозы.

3. Карбоксиметилирование лигноцеллюлозы из соломы сельскохозяйственных культур и их свойства

При карбоксиметилировании ЛЦ для сокращения времени процесса использовали МВИ. Основное преимущество использования микроволн заключается в том, что они быстро передают тепло непосредственно во весь объем реакционной среды, минуя стадии передачи тепла через стенки сосуда. Кроме того, согласно литературным данным, при МВИ-воздействии происходит диполь-дипольная ориентация молекул, что облегчает их взаимодействие.

Синтез проводили в две стадии. На первой стадии реакционную смесь, состоящую из ЛЦ, щелочи (NaOH или KOH) при соотношении Ц:МОН=1:2, моль),

алкилового спирта (гидро модуль Ц:AlkOH=1:10), активировали МВИ, после чего добавляли в реактор монохлоруксусную кислоту (МХУК) (соотношение Ц:МХУК=1:2, моль) и снова воздействовали МВИ в аналогичных условиях. Осадок отфильтровывали, промывали водно-спиртовой смесью, сушили до постоянной массы. Количество карбоксильных групп в продукте определяли титрованием (раствором Трилона Б по соответствующей методике).

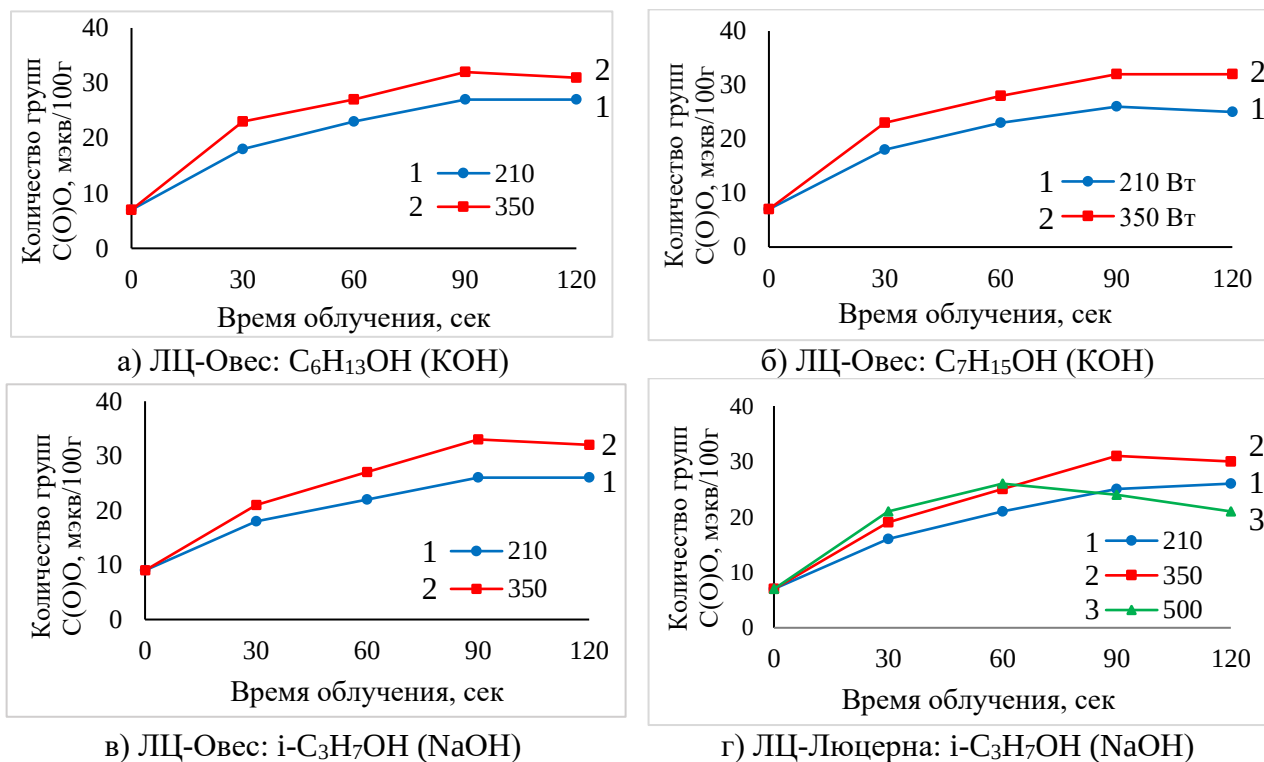


Рис. 3. Влияние мощности и времени МВИ-активации на количество карбоксильных групп в продукте карбоксиметилирования ЛЦ (КМЛЦ)

Таблица 10 – Условия карбоксиметилирования лигноцеллюлозы (210 Вт)

Реакционная среда	Время МВИ-обработки, сек.		Количество -C(O)O ⁻ групп (мэкв/100 г) (± 2 %)	Степень замещения
	I стадия	II стадия		
Хлопковая целлюлоза (KOH) (*)				
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 (KOH) (**)				
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
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				

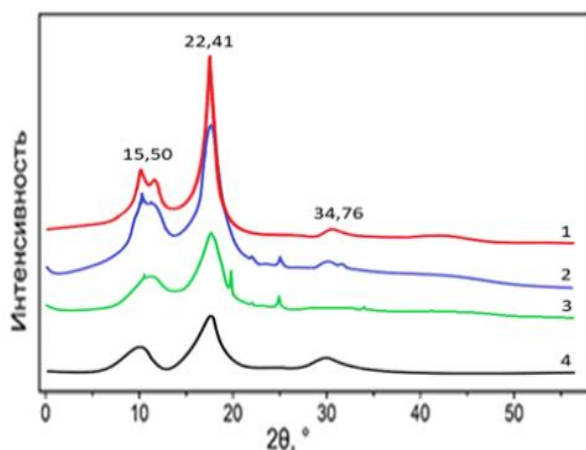
Существенного влияния длины алкильного радикала спирта на степень карбоксиметилирования не выявлено (рис.3, табл. 10). Это может быть связано с тем, что в ряду спиртов наблюдается сравнительно небольшое изменение дипольного момента ($\mu \approx 1,7$ D).

Проведенные серии экспериментов показали, что для карбоксиметилирования лигноцеллюлозы наиболее целесообразно проводить реакцию при времени МВ-облучения 60-90 сек. на каждой стадии и мощности 350 Вт.

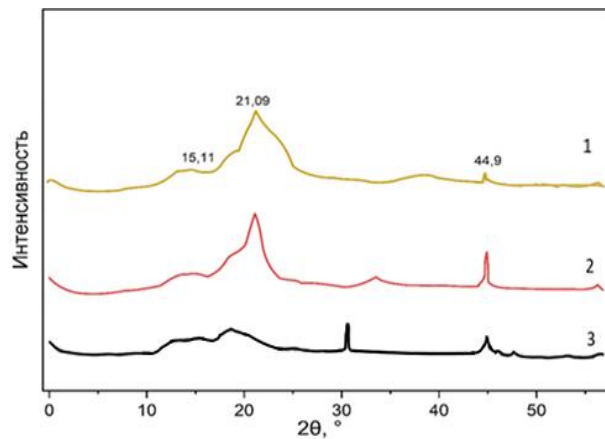
Методами ИК-спектроскопии (табл. 11) и РСА (рис. 4) установлено, что при карбоксиметилировании ЛЦ степень кристалличности снижается.

Таблица 11 – Значения степени упорядоченности структуры образцов ВНН, вычисленные по данным ИК-спектроскопии методом Нельсона ($\delta(\text{C}_1\text{H}) = 900 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_2) = 2900 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{CH}) + \gamma(\text{CH}_2) = 1375 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{CH}_2\text{OH}) + \delta(\text{CH}) = 1430 \text{ см}^{-1}$)

№ п/п	ВНН	Степень кристалличности		
		I ₁	I ₂	I ₃
		D ₉₀₀ /D ₂₉₀₀	D ₁₃₇₅ /D ₂₉₀₀	D ₁₄₃₀ /D ₂₉₀₀
1	Ц-Хлопок	0,76	0,93	0,71
2	NaKMЦ	0,61	0,74	0,56
3	ЛЦ-Люцерна	0,73	0,84	0,87
4	KMЛЦ-Люцерна	0,61	0,73	0,66
5	ЛЦ-Рис	0,81	0,76	0,81
6	KMЛЦ-Рис	0,51	0,57	0,61
7	ЛЦ-Овес	0,66	0,75	0,77
8	KMЛЦ-Овес	0,53	0,67	0,51



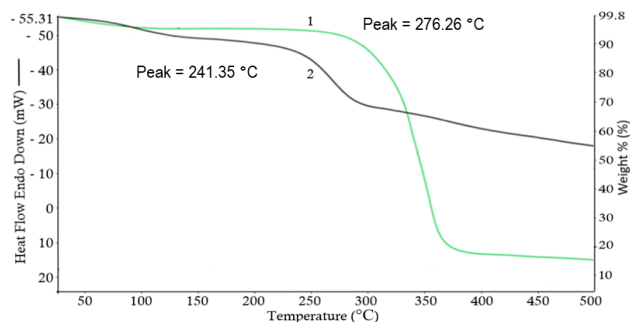
а) 1 – ЛЦ-Хлопок, 2 – ЛЦ-Люцерна, 3 – ЛЦ-Овес, 4 – ЛЦ-Рис



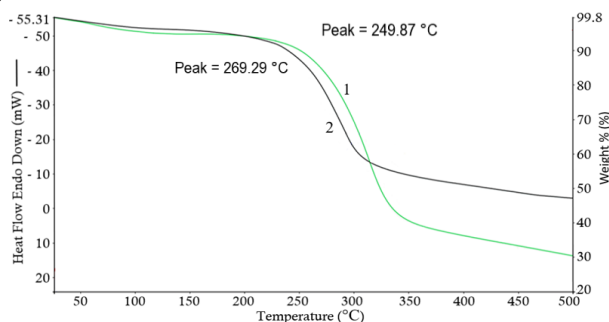
б) 1 – КМЛЦ-Люцерна, 2 – КМЛЦ-Овес, 3 – КМЛЦ-Рис

Рис. 4. Рентгенограммы образцов лигноцеллюлозы до (а) и после (б) карбоксиметилирования

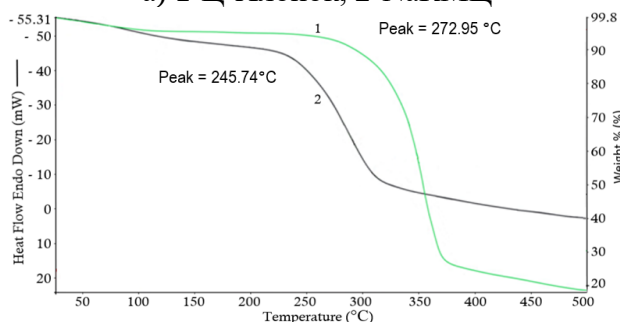
Методом термогравиметрии показано, что исходные и карбоксиметилированные образцы ЛЦ термостабильны до 240 °С (рис. 5). После карбоксиметилирования ЛЦ наблюдалось снижение температуры начала разложения образцов на 10-20 °С.



а) 1-Ц-Хлопок, 2-НаКМЦ



б) 1-ЛЦ-Овес, 2-КМЛЦ-Овес.



в) 1-ЛЦ-Рис, 2-КМЛЦ-Рис.

Рис. 5. Термогравиметрические кривые водонабухающих наполнителей

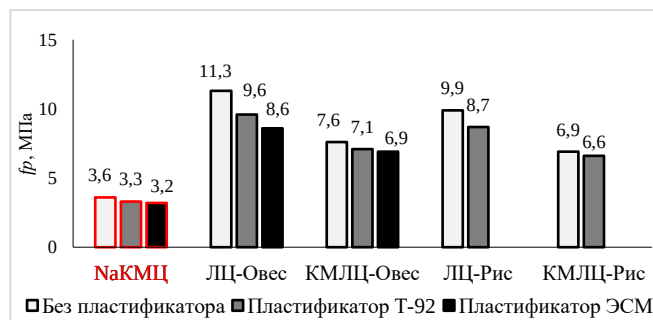
4. Влияние карбоксиметилированных лигноцеллюлозных наполнителей на физико-механические свойства и водонабухающую способность резин

Замена ЛЦ на карбоксиметилированную ЛЦ (КМЛЦ) в составе резиновых смесей не отразилась на времени достижения оптимума вулканизации. Для наполнения резиновых смесей использованы КМЛЦ со степенью замещения 0,5÷0,6. Отмечено, что использование КМЛЦ сопровождается снижением $M_{\text{мин}}$ и $M_{\text{макс}}$ резиновых смесей в сравнении со смесями, наполненными ЛЦ, а также снижение вязкости резиновой смеси по Муни (табл. 12).

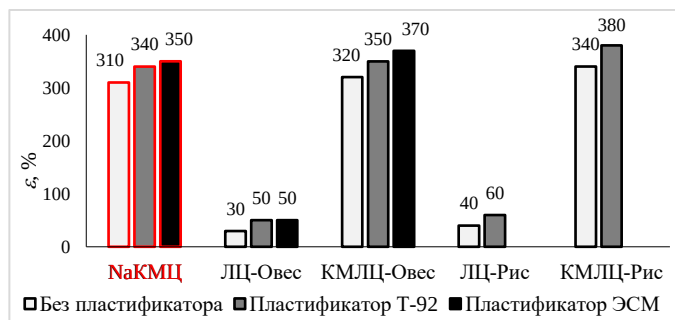
Таблица 12 – Реометрические характеристики и вязкость по Муни резиновых смесей, наполненных карбоксиметилированными производными лигноцеллюлозы (Твулк.=160 °C)

№ обр.	ВНН	t_s , мин	$M_{\text{мин}}$, дН·м	$M_{\text{макс}}$, дН·м	t_{90} , мин	Вязкость по Муни ML (1+4) 100 °C, усл.ед.
Без пластификатора						
1	-	1,0	16	45	13,4	49
2	НаКМЦ	0,8	20	52	13,7	75
3	КМЛЦ-Рис	1,1	26	58	14,5	62
4	КМЛЦ-Овес	0,9	21	59	13,9	73
Пластификатор Т-92, 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука						
5	-	1,2	14	38	13,8	44
6	На-КМЦ	1,4	16	43	14,4	64
7	КМЛЦ-Рис	1,6	10	51	15,1	55
8	КМЦ-Овес	1,5	12	50	14,8	62
Пластификатор ЭСМ, 30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука						
9	-	1,8	15	42	13,7	-
10	На-КМЦ	2,3	18	35	14,8	-
11	КМЛЦ-Овес	1,5	14	40	14,3	-

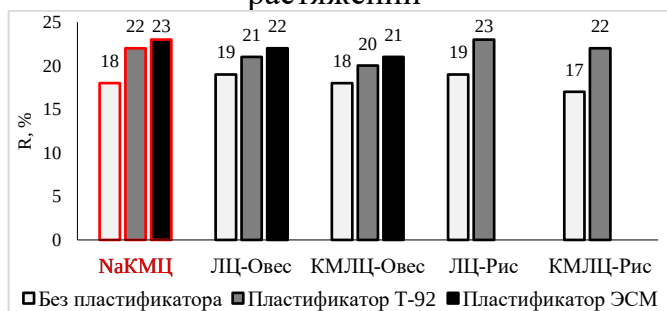
При использовании КМЛЦ f_p резин снизилась (рис. 6 а) в сравнении с резиной, наполненной соответствующей ЛЦ. Вместе с тем прочностные характеристики образцов резины по-прежнему превышали более, чем в 2 раза значения f_p резин, наполненных NaKMЦ. При этом относительное удлинение при разрыве резин (рис. 6 б) повысилось до уровня резин, наполненных промышленной NaKMЦ. Твердость резин по Шору А при введении пластификаторов снижалась (рис. 6 г), эластичность резин по отскоку возрастала (рис. 6 в).



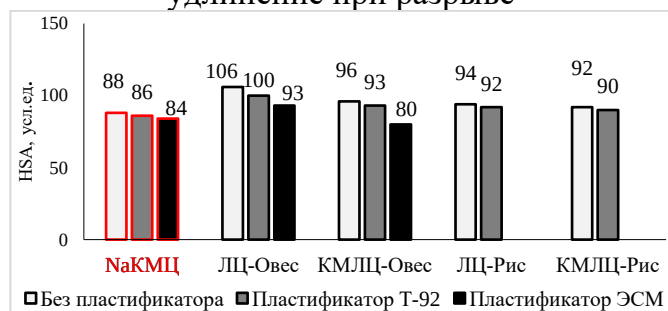
а) условная прочность резин при растяжении



б) относительное удлинение при разрыве



в) эластичность резин по отскоку



г) твердость по Шору А

Рис. 6. Влияние карбоксиметилированных лигноцеллюлозных наполнителей и пластификаторов на физико-механические свойства резин

Карбоксиметилирование ЛЦ позволило увеличить степень набухания резин в водной среде до уровня резины, наполненной NaKMЦ. В частности, степень набухания резин (табл. 13), наполненных как NaKMЦ, так и КМЛЦ, в щелочной среде составила порядка 100%мас., в кислой среде – порядка 60%мас.

Таблица 13 – Равновесная степень набухания резин с различными ВНН (Твулк. = 160 °С) (через 15 сут.)

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

Сравнимые значения степени набухания резин, наполненных NaKMЦ и КМЛЦ, прослеживались также при экспозиции резин в пластовой воде.

Отмечено, что на набухающую способность резин, наполненных ЛЦ и КМЛЦ влияет степень минерализации солевых растворов: с увеличением минерализации степень набухания резин снижалась. Это связано с изменением сорбционно-диффузионных свойств целлюлозы и её карбоксилатов.

Степень набухания, измеренная по изменению объема, сравнима (в %) или превышает изменение массы образцов вулканизатов (табл. 13). Длительная экспозиция резин, наполненных КМЛЦ, в пластовой воде (375 сут.) показала, что с течением времени вулканизаты медленно увеличиваются в объеме (табл. 14), не теряя изолирующей способности.

Таблица 14 – Изменение объема образца резины с различными ВНН при экспозиции в пластовой воде (Твулк.=160 °С. 150 мас.ч. ВНН на 100 мас.ч. БНКС)

Пластификатор	ЭСМ	Т-92	ЭСМ	Т-92
Время экспозиции	45 сут.		375 сут.	
ВНН	Относительное изменение объема образца, % (±2)			
NaКМЦ	65	67	76	88
ЛЦ-Овес	19	21	24	28
КМЛЦ-Овес	69	72	87	95

Установлено, что с повышением температуры скорость и степень набухания резины, наполненной КМЛЦ, возрастают (рис. 7).

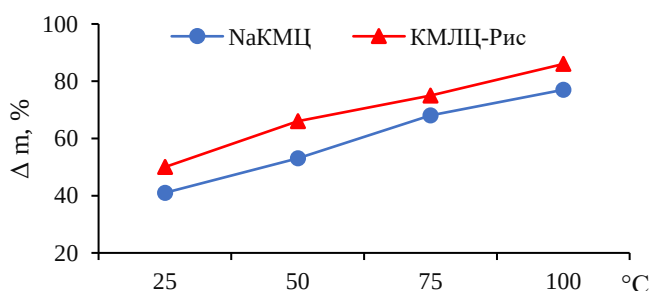


Рис. 7. Влияние температуры экспозиции образцов резины в водном растворе NaCl (5 %) на изменение массы (время термостатирования 12 час.)

Поскольку пакерное оборудование эксплуатируется в агрессивной водно-солевой среде, проведены испытания физико-механических свойств резин после экспозиции их в пластовой воде.

Таблица 15 – Физико-механические свойства резин, содержащих ВНН, после экспозиции в пластовой воде (24 °С x 72 час.)

ВНН	Показатель								
	f_p , МПа	f_p' , МПа	Δf_p , %	HSA° , усл. ед.	HSA' , усл. ед.	ΔHSA , %	R° , %	R' , %	ΔR , %
NaКМЦ	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

f_p, HSA, R исходные значения; f_p', HSA', R' после экспозиции.
 $\Delta X = \frac{a-a'}{a} * 100\%$, где a – исходное значение, a' – значение после экспозиции.

Прочностные свойства образцов, содержащих NaКМЦ, после экспозиции в течение 3 сут., снижались на 15 %, тогда как у образцов, содержащих ЛЦ и КМЛЦ, показатель снижался на 7-9 % (табл. 15). Это указывает на то, что ЛЦ и КМЛЦ обеспечат стабильность свойств резин более продолжительное время.

Т.о., использование частично карбоксиметилированной лигноцеллюлозы, получаемой из соломы сельскохозяйственных культур, повышает условную прочность резин при растяжении, обеспечивая набухание не ниже промышленного ВНН NaКМЦ, и увеличивает срок надежной эксплуатации набухающих резин в сравнении резиной, наполненной NaКМЦ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено и экспериментально подтверждена эффективность использования в качестве наполнителя при создании резин, 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, их 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 эпоксирированное 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 не оказывают существенного влияния на достижение оптимального времени вулканизации резиновых смесей, и повышают условную прочность при растяжении высоконаполненных резин даже при высокой степени наполнения (150 мас.ч. наполнителя на 100 мас.ч. БНКС) в два и более раза в сравнении с промышленно применяемой NaКМЦ.

Показано, что замена водонабухающего наполнителя лигноцеллюлозы на её карбоксиметилированные производные позволяет 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 NaКМЦ, 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 ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации

1. **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. (**K2**)
2. 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, Y.S. Karaseva, **A.M. Nakyp** // Polym. Sci. Ser. D. – 2023. – Vol. 16. – P. 681–686. DOI 10.1134/S1995421223030073] (**Q4**)
3. Черезова, Е.Н. Влияние состава резин, наполненных карбоксиметилцеллюлозой, 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. DOI 10.31857/S0044461823040096. [Cherezova, E.N. Impact of The Composition of Rubbers Filled with Carboxymethyl Cellulose on Their Properties / E.N. Cherezova, M.F. Galikhanov, Y.S. Karaseva, **A.M. Nakyp** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2023. – Vol. 96. – No. 4. – P. 462-467. DOI 10.1134/S1070427223040092] (**Q3**)
4. **Накып, А.М.** Степень кристалличности лигноцеллюлозы из соломы риса и продукта ее модифицирования / **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27. – № 12. – С. 39-45. DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_39. (**K2**)
5. 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. (**K3**)
6. 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.

Публикации в рецензируемых журналах, индексируемых в Scopus/WoS

7. 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. – Vol. 25, – P. 936. DOI 10.30919/es936. (**Q1**).
8. 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. – Vol. 16. – P. 282. DOI [10.3390/polym16020282](https://doi.org/10.3390/polym16020282). (**Q1**)
9. **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**, – Vol. 16. – P. 3208. DOI 10.3390/polym16223208. (**Q1**)

Тезисы докладов и материалы конференций

10. **Накып, А.М.** Карбоксиметилирование недревесного целлюлозосодержащего сырья в

- условиях микроволнового излучения / **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова // Материалы XV Межд. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения». Казань, 2021. С. 108-109.
11. **Накып, А.М.** Влияние температуры вулканизации на физико-механические и гидросорбционные свойства водонабухающих эластомеров / **А.М. Накып**, До Тхи Кьеу Лоан // Сб. статей: XIII Межд. молодеж. форум: Образование. Наука. Производство: Белгород, 2021. С. 3269-3272.
 12. **Накып, А.М.** Влияние условий микроволнового излучения на процесс карбоксилирования порошковой целлюлозы из недревесного сырья // **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева [и др.] Сб. статей: V Межд. научно-технической конф. «Минские научные чтения-2022». Минск, 2022. Т. 1. С. 250-254.
 13. Ахмадуллин, Э.Э. Сорбционные свойства ограниченно набухающих резин, наполненных порошковым наполнителем из соломы люцерны / Э.Э. Ахмадуллин, **А.М. Накып**, Д.Т. Галиева // Сб. мат. Межд. 56-й науч. студ. конф. Чебоксары, 2022. С. 344-346.
 14. **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 // Технология органических веществ: Материалы 87-й научно-технич. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). Минск, 2023. С. 328-331.
 15. **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 / Актуальные проблемы науки о полимерах: III Всеросс. научн. конф. (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. Казань, 2023. С. 75-77.
 16. **Накып, А.М.** Влияние растворителей на эффективность карбоксиметилирования целлюлозосодержащего недревесного сырья / **А.М. Накып**, А.И. Нуриев, Е.Н. Черезова // Сб. материалов Межд. 57-й научной студенческой конф. Чебоксары, 2023. С. 101-103.
 17. **Накып, А.М.** Применение порошковых лигноцеллюлозных продуктов в качестве наполнителей резин // **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева. Жить в XXI веке – 2023: сборник конкурсных работ на лучшую научно-исследовательскую работу студентов и аспирантов КНИТУ, посвященный году педагога и наставника. – Казань, 2023. С. 108-112.
 18. Черезова, Е.Н. Порошковые целлюлозосодержащие продукты в качестве модификаторов и наполнителей резин / Е.Н. Черезова, **А.М. Накып**, Ю.С. Карасева // Материалы XIX Межд. научно-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик, 2023. С. 439.
 19. **Накып, А.М.** Возможности влияния природных модифицированных полимеров на набухающую способность вулканизатов. **А.М. Накып**, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева. Сб. трудов XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сириус, 2024. С. 226.

Условные обозначения:

ВНН – водонабухающий наполнитель

ЛЦ-Рис – лигноцеллюлоза на базе соломы риса

ЛЦ-Овес – лигноцеллюлоза на базе соломы овса

ЛЦ-Люцерна – лигноцеллюлоза на базе соломы люцерны

КМЛЦ-Рис – карбоксилметиллигноцеллюлоза на базе ЛЦ-Рис

КМЛЦ-Овес – карбоксилметиллигноцеллюлоза на базе ЛЦ-Овес

КМЛЦ-Люцерна – карбоксилметиллигноцеллюлоза на базе ЛЦ-Люцерна

НаКМЦ – карбоксиметилцеллюлозы натриевая соль