

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕЗИН, НАПОЛНЕННЫХ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ, НА ИХ СВОЙСТВА

© Е. Н. Черезова, М. Ф. Галиханов, Ю. С. Карасева, А. М. Накып*

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

* E-mail: abdirakym1994@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 сентября 2023 г.

После доработки 25 октября 2023 г.

Принята к публикации 9 ноября 2023 г.

Изучено влияние количества водонабухающего наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы марки Полицелл-9В (размер частиц 1.0–2.0 мм) на комплекс физико-механических свойств ограниченно набухающих резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН с серной вулканизирующей системой. Варьирование состава резиновая смесь без набухающего наполнителя: натрий-карбоксиметилцеллюлоза осуществлялось в пределах (65–35):(35–65) (мас. ч.). Установлено, что введение набухающего наполнителя в резиновую смесь практически не влияет на время достижения оптимального времени вулканизации и составляет при температуре 170°C 10 мин. Показано, что введение натрий-карбоксиметилцеллюлозы приводит к снижению деформационно-прочностных свойств резин, однако прочностные характеристики модифицированных резин допускают применение разработанных составов резин для изготовления уплотнительных элементов водонабухающих пакеров. Выявлено, что с увеличением доли набухающего наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы вулканизат проявляет более высокую сорбционную емкость в водных средах с различным pH.

Ключевые слова: натрий-карбоксиметилцеллюлоза; бутадиен-нитрильный каучук; ограниченно набухающая резина

DOI: 10.31857/S0044461823040096; EDN: OFYVZU

При монтаже и ремонте водопроводов, запорной аппаратуры, скважинных пакеров для нефтедобывающей промышленности используются упругие материалы, набухающие под действием жидких сред. Уплотнение конструкций с помощью набухающих материалов и изделий ускоряет и удешевляет монтаж узлов и механизмов, увеличивает сроки эксплуатации оборудования, снижает потребность в ремонтных и профилактических работах [1, 2]. Применяющиеся полимерные материалы, сорбируя молекулы жидкости при контакте с ней, обеспечивают герметизирующее действие, в частности обеспечивая возможные перетоки флюидов в процессе эксплуатации уплотнительных элементов пакеров [3].

В зависимости от требований, предъявляемых к полимерным материалам, их изготавливают либо на основе каучуков, сшитых с помощью различных вулканизирующих систем, либо на основе термоэластопластов [4, 5]. В частности, водонабухающие элементы пакеров изготавливают на основе бутадиен-ни-

трильного каучука, характеризующегося химическим средством к ряду водонабухающих полимеров [6]. Необходимым компонентом таких композиций является набухающий наполнитель. Наиболее часто в качестве такого наполнителя применяется натрий-карбоксиметилцеллюлоза [7, 8].

Степень набухания и эксплуатационные свойства полимерного материала напрямую зависят от содержания в полимерной матрице набухающего наполнителя. Однако авторы научных работ, посвященных изучению влияния состава набухающих наполнителей на свойства композитов, зачастую ограничиваются изучением сорбционной способности материалов при различных условиях, реже рассматривают их деформационно-прочностные свойства.

Цель работы — оценка влияния состава водонабухающих композитов на основе бутадиен-нитрильного каучука и карбоксилированной целлюлозы на комплекс эксплуатационных свойств резины.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись резины серной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 АМН, в состав которых был включен водонабухающий агент — натрий-карбоксиметилцеллюлоза марки Полицелл КМЦ-9В (ЗАО «Полицелл»).

Приготовление резиновой смеси проводили в два этапа. На первом этапе готовили базовую резиновую смесь без набухающего наполнителя, являющуюся контрольным образцом, по следующей рецептуре (мас. ч.): бутадиен-нитрильный каучук (БНКС-28 АМН, 2 группа, ОАО «Красноярский завод синтетического каучука») — 100.0, сера техническая — 1.5 (1 класс, сорт 9995, ЗАО «СЕРА»), 2-меркаптобензотиазол — 0.8 (1 сорт, АО «Волжский Оргсинтез»), оксид цинка — 5.0 (марка А, ООО «Эмпилс-цинк»), стеариновая кислота — 2.0 (марка Т-32, ОАО «Нэфис Косметикс»), технический углерод — 45.0 (марка П 324, ОАО «СНХЗ»). Смешение ингредиентов базовой резиновой смеси производили на вальцах ПД-320 160/160 (ООО «ПОЛИМЕРМАШ ГРУПП»).

На втором этапе базовую резиновую смесь смешивали с водонабухающим наполнителем натрий-карбоксиметилцеллюлозой с размером частиц 1.0–2.0 мм, отделенных ситовым методом, так как, согласно ранее полученным данным, для изготовления уплотнительных элементов водонабухающих пакеров предпочтительно применять эту фракцию [9, 10]. Композиции готовили в соотношении базовая резиновая смесь:натрий-карбоксиметилцеллюлоза = 65:35, 50:50 и 35:65 (по массе). Базовую резиновую смесь с натрий-карбоксиметилцеллюлозой смешивали в закрытом лабораторном резиносмесителе пластикордера Plasti-Corder Lab-Station W50 E (Brabender) при температуре 60°C и скорости вращения роторов 60 об·мин⁻¹. Распределение водонабухающего наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы при смешивании с базовой резиновой смесью происходило равномерно без осложнений.

Реометрические характеристики резиновых смесей определяли на вибрационном реометре Rheometer-100S (Monsanto) согласно методике¹ при температуре камеры 170°C. Для вулканизации резиновых смесей применяли гидравлический вулканизационный пресс с индукционным нагревом плит 100-400-2Э (ЗАО «Завод имени Красина») (температура вулканизации 170°C). Упрочностные свойства резин оценивали по показателям условной прочно-

сти при растяжении, относительного удлинения при разрыве и относительного остаточного удлинения, которые определяли на разрывной машине РМИ-250 (ООО «ПОЛИМЕРМАШ ГРУПП») (скорость растяжения 500 мм·мин⁻¹, температура 23 ± 2°C).² Измерение твердости по Шору А, эластичности по отскоку определяли стандартными методами.³

Степень набухания резин в водных средах определяли весовым методом.⁴ В качестве агрессивных жидких сред использовали водопроводную воду без дополнительной очистки (рН 7.5), хлоридно-натриевую пластовую воду [рН 6.3; химический состав (г·л⁻¹) определен стандартными методами анализа:⁵ [Cl⁻] — 139, [SO₄²⁻] — 0.7, [HCO₃⁻] — 0.2, [Ca²⁺] — 11, [Mg²⁺] — 3, [Na⁺, K⁺] — 70] и модельные системы, в качестве которых подготовлены 10%-ные растворы на основе дистиллированной воды (аквадистиллятор ДЭ-25М, ООО «Завод «ЭМО») и H₂SO₄ (х.ч., АО «ЭКОС-1») и NaCl (х.ч., ООО «ТД Малиновое Озеро»).

Плотность цепей сетки рассчитывали по величине равновесного набухания сетчатого полимера в CCl₄, используя уравнение Флори–Ренера.⁶ Расчет параметров растворимости δ проводили методом Гильдебранда–Скетчарда,⁷ используя уравнение

$$\delta = \frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i}, \quad (1)$$

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

$$\beta = (\delta_{\text{БНКС-28 АМН}} - \delta_{\text{набухающий полимер}})^2. \quad (2)$$

² ГОСТ 270–75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

³ ГОСТ 263–75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.

ГОСТ 27110–86. Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба.

⁴ГОСТ Р ИСО 1817–2009. Резина. Определение стойкости к воздействию жидкостей.

⁵ Химические методы количественного анализа: учебное пособие. СПб: СПбГУ, 2013. С. 72–98.

Количественный химический анализ. Титриметрия: учебно-методическое пособие. Казань: КНИТУ, 2019. С. 82–83.

⁶ Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968. С. 382–406.

⁷ Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 104–120.

¹ ГОСТ 12535–84. Смесей резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре.

Обсуждение результатов

При выборе компонентов резиновых смесей руководствуются критерием их совместимости с каучуком. Наиболее благоприятно, если энтальпия смешения стремится к нулю, что возможно при максимальной близости параметров растворимости смешиваемых компонентов (δ), характеризующих термодинамическую совместимость (β). Предварительно проведенный расчет параметров растворимости каучука БНКС-28 АМН с натрий-карбоксиметилцеллюлозой (расчет проведен для натрий-карбоксиметилцеллюлозы Полицелл КМЦ-9В со степенью замещения 0.9) по уравнению Гильдебранда–Скетчарда (табл. 1) установил их термодинамическую совместимость — $\beta < 0.4 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$, что подтверждает возможность высокой степени наполнения каучуковой матрицы.

В работе исследованы высоконаполненные резины, включающие водонабухающий наполнитель натрий-карбоксиметилцеллюлозу в количестве до 65 мас. ч. на 27 мас. ч. каучука БНКС-28 АМН. Введение в состав базовой резиновой смеси наполнителя приводит к повышению минимального и максимального крутящих моментов, что свидетельствует о повышении вязкости полимерных композитов (табл. 2). Время начала вулканизации и время дости-

жения оптимума вулканизации всех изготовленных резиновых смесей оставались на уровне образца без набухающего наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Исходя из полученных результатов, вулканизацию резиновых смесей проводили при температуре 170°C в течение 10 мин.

Для расчета плотности цепей сетки вулканизата использован метод равновесного набухания, как сравнительная характеристика композиций различного состава. Расчет показал, что увеличение количества натрий-карбоксиметилцеллюлозы приводит к повышению среднего молекулярного веса отрезка цепи между узлами сетки, соответственно снижается плотность цепей сетки (табл. 3).

Известно, что на степень набухания полимера в одном и том же растворителе оказывает влияние рН среды [11]. Влияние рН среды особенно велико для высокомолекулярных полиэлектролитов, к которым относится натрий-карбоксиметилцеллюлоза. Результаты изучения влияния количества натрий-карбоксиметилцеллюлозы на степень набухания резин в водопроводной воде, пластовой воде, 10%-ных растворах H_2SO_4 и NaCl свидетельствуют об ограниченном набухании вулканизата (см. рисунок). Наиболее высокие значения степени набухания отмечены для водопроводной воды (до 350%) (см. рисунок, а), содержащей остаточное количество минеральных

Таблица 1

Значения параметров растворимости и совместимости использованных полимеров

Полимер	Энергия когезии ΔE_i , Дж·моль ⁻¹	Ван-дер-ваальсовый объем $N_A \sum V_i \cdot 10^6$, м ³ ·моль ⁻¹	Параметр растворимости δ , (МДж·м ⁻³) ^{1/2}	Совместимость полимеров β , МДж·м ⁻³
Каучук БНКС-28 АМН	12123	61.4	18.0	Неприменимо
Целлюлоза	16543	85.3	17.6	0.16
Натрий-карбоксиметилцеллюлоза (степень замещения 0.9)	21639	117.4	17.8	0.36

Таблица 2

Реометрические характеристики резиновых смесей

Соотношение (по массе) базовая резиновая смесь: натрий-карбоксиметилцеллюлоза	Время до начала вулканизации, мин	Минимальный крутящий момент, дН·м	Максимальный крутящий момент, дН·м	Крутящий момент при достижении оптимального времени вулканизации, дН·м	Время достижения оптимума вулканизации, мин
100:0 (контроль)	1.0	15	44	41	9.4
65:35	0.8	20	50	47	9.8
50:50	0.8	19	48	46	9.2
35:65	0.8	35	78	73.7	9.9

Таблица 3
 Параметры сетки химических связей резин по данным набухания в CCl_4

Параметр сетки	Соотношение (по массе) базовая резиновая смесь:натрий-карбоксиметилцеллюлоза		
	65:35	50:50	35:65
Средний молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	411.9	521.5	1231.8
Плотность цепей сетки, $\text{м}^3 \cdot 10^{-3}$	2.4	1.9	1.0

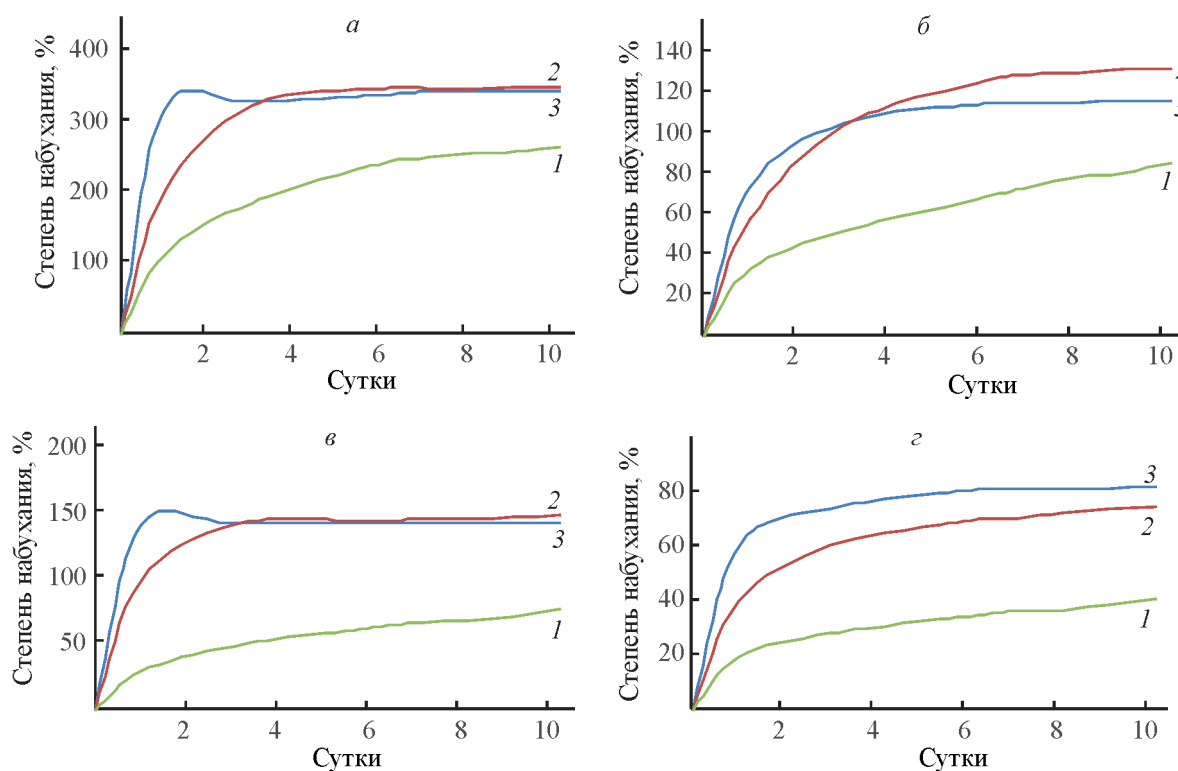
солей. В растворах NaCl высокой минерализации степень набухания резин в целом снижается (см. рисунок, б, в). В кислой среде отмечена более низкая степень набухания в сравнении с растворами с рН, близкими к нейтральной (см. рисунок, г).

С увеличением доли набухающего полимера сорбционная емкость вулканизата возрастает, поскольку повышается число контактов частиц гидросорбционной полимерной фазы с жидкой средой. Чем меньше содержание натрий-карбоксиметилцеллюлозы, тем меньший ее объем находится в прямом контакте с водой и тем меньше условий для образования непрерывных участков гидросорбционной фазы. К частицам натрий-карбоксиметилцеллюлозы, находящимся

внутри матрицы бутадиен-нитрильного каучука, жидкость имеет ограниченный доступ, лимитированный скоростью диффузии ее молекул сквозь каучукую матрицу или через соприкасающиеся частицы гидросорбционного полимера.

Близкие значения набухания композиций с соотношениями базовая резиновая смесь:водонабухающий агент 35:65 и 50:50 связаны, вероятно, с растворением части натрий-карбоксиметилцеллюлозы, находящейся на поверхности композита.

Судя по значениям набухания в жидких средах, для изготовления уплотнительных элементов водонабухающих пакеров предпочтительно применять вулканизаты с соотношением резиновая смесь без



Изменение массы вулканизата при комнатной температуре в различных средах: водопроводной воде (а), пластовой воде (б), 10%-ном водном растворе NaCl (в), 10%-ном водном растворе H_2SO_4 (г).

Соотношение базовая резиновая смесь:натрий-карбоксиметилцеллюлоза (по массе): 1 — 65:35, 2 — 50:50, 3 — 35:65.

Таблица 4
Результаты физико-механических испытаний вулканизатов

Показатель	Соотношение (по массе) базовая резиновая смесь:натрий-карбоксиметилцеллюлоза			
	без натрий-карбоксиметилцеллюлозы	65:35	50:50	35:65
Условная прочность при растяжении, МПа	13.8	7.6	4.4	3.0
Относительное удлинение при разрыве, %	440	210	70	10
Остаточное удлинение при разрыве, %	27	43	32	7
Твердость резин по Шору А, усл. ед.	73	96	98	96
Эластичность по отскоку, %	28	13	12	10

набухающего наполнителя:водонабухающий наполнитель 50:50 (по массе).

Показатель механических свойств уплотнительных элементов конструкции водонабухающих пакеров не является определяющим при выборе конкретного состава композиции для их изготовления, т. е. в ходе монтажа и эксплуатации они не подвергаются чрезмерным растягивающим, сжимающим или сдвиговым нагрузкам. Однако измерение основных прочностных и деформационных характеристик разрабатываемых материалов необходимо для определения предельных нагрузок при эксплуатации.

Исследования показали, что введение в резиновую смесь натрий-карбоксиметилцеллюлозы и увеличение ее количества приводит к снижению показателя условной прочности при растяжении вулканизатов в 2 и более раза, а также эластичности по отскоку и относительного удлинения при разрыве. Последнее влечет за собой снижение относительного остаточного удлинения из-за сокращения количества каучука в композите (табл. 4). Твердость резин по Шору А при введении натрий-карбоксиметилцеллюлозы увеличивается на 10–20 усл. ед.

Прочностные характеристики исследуемого состава резин можно улучшить с помощью известных приемов, описанных в литературе, таких как введение сшивающих добавок [например, в качестве сшивающих добавок для натрий-карбоксиметилцеллюлозы используют аддукты эпихлоргидрина и диэтиленгликоля (0.16 и 0.24 моль аддукта на 1 моль целлюлозы)] [12], использование редкосшитых акрилатных полимеров и олигомеров, высокодисперсных добавок [13]. Но эти методы дороги, достаточно сложны и не являются необходимыми в условиях отсутствия высоких требований к показателям механических свойств уплотнительных элементов водонабухающих пакеров.

Выводы

Использование в качестве наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы в составе резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН с серной вулканизирующей группой не влияет на скорость вулканизации, повышая при высокой степени наполнения вязкость композита. Деформационно-прочностные свойства высоконаполненных натрий-карбоксиметилцеллюлозой резин снижаются, однако значения деформационно-прочностных характеристик допускают применение разработанных составов для изготовления уплотнительных элементов конструкций водонабухающих пакеров. Предпочтение следует отдать вулканизатам, содержащим не более 50 мас. ч. наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы на 35 мас. ч. бутадиен-нитрильного каучука. С увеличением доли натрий-карбоксиметилцеллюлозы сорбционная емкость вулканизатов в водных средах различной минерализации увеличивается.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Черезова Елена Николаевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6743-1097>
Галиханов Мансур Флоридович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5647-1854>
Карасева Юлия Сергеевна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6531-4252>
Накып Абдиракым Муратулы
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7189-9928>

Список литературы

- [1] Новаков И. А., Ваниев М. А., Лопатина С. С., Нилидин Д. А., Сычев Н. В., Савченко Я. Ю., Брук А. Д. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования // Каучук и резина. 2019. Т. 78. № 4. С. 228–239. <https://www.elibrary.ru/rpquqb>
- [2] Galikhanov M. F., Akhmedzyanova D. M., Nikitin N. R. The development and the study of the properties of hydrosorption material based on a blended thermoplastic vulcanisate // Int. Polym. Sci. Technol. 2016. V. 44. N 2. P. 9–14. <https://doi.org/10.1177/0307174x1704400802>
- [3] Бабкин В. Т., Сидельникова Е. Г. Уплотнительные материалы для герметизации гидравлических систем // Хим. пром-сть сегодня. 2011. № 5. С. 54–59. <https://www.elibrary.ru/nuanrl>
- [4] Drobny J. G. Handbook of thermoplastic elastomers. Elsevier, 2014. P. 33–37.
- [5] Пат. РФ 2510881 (опубл. 2014). Способ получения термопластичной эластомерной композиции.
- [6] Целых Е. П., Третьякова Н. А. Влияние наполнителей различной активности на водонабухание резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // Каучук и резина. 2022. Т. 81. № 3. С. 134–137. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2022-81-3-134-137> <https://www.elibrary.ru/domgza>
- [7] Ефимов К. В., Егоров Е. Н., Ушмарин Н. Ф., Кольцов Н. И. Влияние гидросорбционных полимеров на свойства водонабухающей резины // Бутлеровские сообщ. 2020. Т. 64. № 10. С. 90–93. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-90>
- [8] Хо Х. Н., Рахматуллина А. П., Ибрагимов М. А., Ле К. З., Данг В. Х. Разработка водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы // Ползуновский вестн. 2023. № 2. С. 184–192. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.024>
- [9] Черезова Е. Н., Карасева Ю. С., Галиханов М. Ф. Влияние натрий-карбоксиметилцеллюлозы на свойства высоконаполненных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // Пром. пр-во и использ. эластомеров. 2021. Т. 3. С. 33–37. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-3-33-37>
- [10] Черезова Е. Н., Карасева Ю. С., Момзякова К. С. Гидрофильная резина на основе бутадиен-нитрильного каучука и порошковой целлюлозы растительного происхождения // Все материалы. Энциклопед. справ. 2021. № 7. С. 33–37. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2021-0-7-33-37> [Cherezova E. N., Karaseva Yu. S., Momzyakova K. S. Hydrophilic rubber based on butadiene–nitrile rubber and phytogetic powdered cellulose // Polym. Sci. Ser. D. 2022. V. 15. N 1. P. 118–121. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010075>].
- [11] Глаголева Л. Э., Коротких И. В. Исследование влияния условий процесса и свойств среды на кинетику процесса набухания хлопьев зеленой гречки // Вестн. ВГУИТ. 2015. № 1. С. 134–137. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2015-1-134-137> <https://www.elibrary.ru/ttufgz>
- [12] Носиков А. Ф., Колесник В. И. Свойства водонабухающих резин на основе наирита // Каучук и резина. 1994. № 5. С. 11–13. <https://www.elibrary.ru/rpquqb>
- [13] Заикин А. Е., Бобров Г. Б. Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2012. Т. 54. № 8. С. 1275–1282. <https://www.elibrary.ru/ozlehx> [Zaikin A. E., Bobrov G. B. Compatibilization of blends of incompatible polymers via filling // Polym. Sci. Ser. A. 2012. V. 54. N 8. P. 651–657. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12070085>].