



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)
УДК678: 678.4

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.024



РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Хак Нгок Хо ¹, Алевтина Петровна Рахматуллина ²,
Марат Ансарович Ибрагимов ³, Куанг Зиен Ле ⁴, Вьет Хынг Данг ⁵

^{1, 2, 3} Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

^{4, 5} Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

¹ hokhacngoc94@gmail.com

² rah-al@yandex.ru

³ ibragimovmarat2008@yandex.ru

⁴ dien.lequang@hust.edu.vn

⁵ dang.viethung@hust.edu.vn

Аннотация. Проведены исследования по разработке водонабухающих резин (ВНР) на основе натурального каучука (НК) в качестве материала для пакеров. В состав резины входит натуральный каучук с серной системой вулканизации (сульфенамид Ц + стеариновая кислота + оксид цинка). В резиновые смеси (РС) вводили также натрий-карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) в качестве набухающего компонента. Количество Na-КМЦ варьировали. ВНР получали двумя способами. Первый – традиционный твердофазный способ получения на резиносмесительном оборудовании. Второй – предварительно готовили смесь гидрофобного и гидрофильного полимеров жидкофазным совмещением их водных суспензий с последующим выделением и сушкой смеси полимеров, на основе которых получали РС традиционным твердофазным способом. РС в обоих случаях получали в смесителе пластикордере Brabender «Plasti-Corder®LabStation». Физико-механические показатели определяли на разрывной машине (INSTRON 5582 – 100kN), характеристики набухания изучали в дистиллированной воде. Установлено, что ВНР, полученные традиционным способом, имеют низкую степень набухания и высокую степень вымывания набухающего полимера из-за слабого межфазного взаимодействия между гидрофильным полимером и каучуком. При содержании Na-КМЦ в резине 50 % мас максимальная степень набухания ВНР, полученных в твердой фазе, в дистиллированной воде составляют 455 % мас. Увеличение содержания Na-КМЦ в РС приводит к снижению физико-механических свойств и увеличению степени вымывания водонабухающего компонента. ВНР на основе НК и Na-КМЦ, полученных в жидкой фазе, обладают высокой степенью первичного и повторного набухания и удовлетворительным уровнем физико-механических свойств. Максимальная степень набухания первичного и повторного набухания ВНР в дистиллированной воде составляет 905 % мас. и 1730 % мас. соответственно, при содержании Na-КМЦ в резине 55 % мас.

Ключевые слова: водонабухающие резины, пакер, натуральный каучук, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, жидкофазное совмещение, степень вымывания, степень набухания, физико-механические свойства.

Для цитирования: Разработка водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы / Х.Н. Хо [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 184–192. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.024. EDN: <https://elibrary.ru/KOKGSY>.

Original article

DEVELOPMENT OF WATER-SWELLING RUBBERS BASED ON NATURAL RUBBER AND SODIUM CARBOXYMETHYL CELLULOSE

Khac N. Ho ¹, Alevtina P. Rakhmatullina ², Marat A. Ibragimov ³,
Quang D. Le ⁴, Viet H. Dang ⁵

^{1, 2, 3} Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

^{4, 5} Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

¹ hokhacngoc94@gmail.com

² rah-al@yandex.ru

³ ibragimovmarat2008@yandex.ru

⁴ dien.lequang@hust.edu.vn

⁵ dang.viethung@hust.edu.vn

Abstract. Studies were carried out on the development of water-swelling rubber (WSR) based on natural rubber (NR) as a material for packers. The rubber composition includes natural rubber with a sulfuric vulcanization system (sulfenamide C + stearic acid + zinc oxide). Sodium-carboxymethylcellulose (Na-CMC) was also introduced into the rubber compounds (RC) as a swelling agent. Na-CMC quantity was varied. WSR was obtained in two ways. The first is the traditional solid-phase method of production on rubber mixing equipment. The second - a mixture of hydrophobic and hydrophilic polymers was prepared beforehand by the liquid-phase combination of the aqueous suspensions thereof and the subsequent separation and drying of polymers mixture on the basis of which the RC were produced by the traditional solid-phase method. In both cases, the RC was prepared with mixer Brabender «Plasti-Corder®LabStation». Physical and mechanical parameters were determined on a breaking machine (INSTRON 5582 – 100kN), swelling characteristics were studied in distilled water. Due to the weak interfacial interaction between the hydrophilic polymer and the rubber, conventional WSRs have been found to have a low degree of swelling and a high degree of swellable polymer elution. The maximum degree of WSR swelling obtained in the solid phase in distilled water is 455% wt, with a Na-CMC content in rubber of 50% wt. An increase in the content of Na-CMC in RC leads to a decrease in the physical and mechanical properties and an increase in the degree of the water-swelling component leaching. WSR based on NR and Na-CMC, prepared in the liquid phase have a high degree of primary and repeated swelling and a satisfactory level of physical and mechanical properties. In distilled water, the maximum swelling degree of primary and secondary WSR is 905% by wt. and if the Na-CMC is in rubber 55% by wt 1730% by wt. respectively.

Keywords: water-swelling rubbers, packer, natural rubber, sodium carboxymethyl cellulose, liquid-phase combination, leaching degree, swelling degree, physical and mechanical properties.

For citation: Ho, Kh.N., Rakhmatullina, A.P., Ibragimov, M.A., Le, Q.D. & Dang, V.H. (2023). Development of water-swelling rubbers based on natural rubber and sodium carboxymethyl cellulose. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 184-192. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.024. EDN: <https://elibrary.ru/KOKGSY>.

ВВЕДЕНИЕ

Водонабухающие резины (ВНР) являются перспективными и функциональными эластомерными материалами [1]. Они обладают свойствами обычного каучука, такими как хорошая прочность при растяжении, высокая упругость и эластичность, а также их масса при контакте с жидкостью может увеличиваться в несколько раз по сравнению с исходной массой [2]. ВНР имеют широкий спектр применения. Они могут использоваться в качестве пакеров при герметизации скважин на нефтяных

месторождениях; для уплотнения, герметизации зазоров в горном и гражданском строительстве; для предотвращения утечек воды в местах соединений труб, для сохранения воздухопроницаемости в оборудовании, для изоляции открытых и закрытых скважин в подземных сооружениях и т.д. [3–5].

Для получения ВНР используют различные каучуки и гидросорбционные полимеры. В качестве эластомерной составляющей чаще всего применяют изопреновый, бутадиен-нитрильный, хлоропреновый и другие каучуки. Среди гидросорбционных полимеров для

смешения с каучуковой матрицей наибольшее применение находят (со)полимеры акриловой кислоты и акриламида, поливиниловый спирт, крахмал-акрилатный сополимер, карбоксиметилцеллюлоза и др. [6]. Натрий карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ) обычно называют суперабсорбирующим полимером и часто используют при получении ВНР [7]. Простым и доступным методом получения ВНР является механическое твердофазное смешение исходных полимеров и других ингредиентов резиновой смеси на смесительном оборудовании. ВНР, произведенные этим способом, характеризуются высокой степенью и скоростью набухания, но вследствие слабого межфазного взаимодействия между гидрофильным полимером и каучуком полученные материалы обладают неудовлетворительными физико-механическими свойствами и высокой степенью вымывания гидрофильного полимера из ВНР. Вышеуказанные недостатки не позволяют повторно использовать такие ВНР [8]. ВНР, полученные модификацией эластомерной матрицы химической прививкой гидрофильного компонента [9], обладают хорошей микросовместимостью и вследствие этого высокими физико-механическими показателями. Однако их степень набухания незначительная, а производственный процесс их получения является дорогостоящим, поэтому применение этого метода ограничено [10]. Использование жидкофазных технологий модификации каучуков различными наполнителями позволяет получать вулканизаты с более высокими показателями их физико-механических свойств по сравнению с вулканизатами, полученными традиционным способом [11–13]. В связи с этим жидкофазная технология смешения исходных полимеров в процессах получения ВНР может улучшить ряд показателей.

Цель работы – разработка ВНР на основе смесей натурального каучука и натрий карбоксиметилцеллюлозы, полученных в жидкой фазе, с удовлетворительным уровнем физико-механических свойств, высокой степенью набухания, низкой степенью вымывания гидрофильного полимера и пригодностью к повторному использованию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения резиновой смеси использованы следующие ингредиенты: натуральный каучук (SVR-3L – 1,4-цис-полиизопрен (Вьетнам), неопределенность $95,0 \div 98,5\%$, $\rho = 0,91 \text{ г/см}^3$, $T_{ст} = -69 \div -74 \text{ }^\circ\text{C}$); латекс натурального каучука с содержанием сухого остатка 60 мас. %, полученного с завода по

производству натурального каучука в г. Хатинь, Вьетнам); сера (ГОСТ 127.4-93) в качестве вулканизирующего агента, сульфенамид Ц в качестве ускорителя; оксид цинка (ГОСТ 202-84) в качестве активатора вулканизации и стеариновая кислота (ГОСТ 6484-96) в качестве вторичного активатора вулканизации.

Для получения водонабухающих резин в качестве гидросорбционного полимера использовали натрий карбоксиметилцеллюлозу (ТУ 2216-047-97457491-2011, содержание Na-КМЦ не менее 50 %, степень замещения 0,8–0,9, влажность не более 10 %). Нами использована фракция Na-КМЦ с размером частиц 0,5–1,0 мм.

Получение смесей натурального каучука (НК) и гидрофильного полимера проводили методом жидкофазного смешения при комнатной температуре. Первоначально для этого готовили водную суспензию Na-КМЦ с концентрацией 7 % мас., после чего эту суспензию смешивали с латексом натурального каучука с помощью мешалки (AA99-0920) со скоростью 600 об/мин в течение 30 мин. с получением однородного раствора. Содержание Na-КМЦ в полимерной смеси варьировали от 25 % мас. до 55 % мас. Полученные смеси высушивали в термошкафу при температуре 80 °С до постоянной массы. Для сравнения получали резиновые смеси на основе смесей НК и Na-КМЦ, приготовленных твердофазным смешением.

При вулканизации натурального каучука применяли серную вулканизирующую систему. Рецепт базовой резиновой смеси (в мас.ч.): натуральный каучук или смесь НК с Na-КМЦ различного состава – 100; сера – 3,5; сульфенамид Ц – 0,8; ZnO – 2,0; стеариновая кислота – 0,5. В опытных образцах с уменьшением содержания НК в смеси полимеров эквивалентно снижали количество ингредиентов вулканизирующей группы и активаторов вулканизации.

ВНР готовили смешением ингредиентов в лабораторном смесителе пластикордере Brabender «Plasti-Corder@Lab-Station» при температуре 50 °С. Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе под давлением 10 МПа при температуре 145 °С в течение 12 мин. Образцы вулканизатов получали в виде пластин толщиной 2 мм.

Упруго-прочностные свойства определяли на разрывной машине (INSTRON 5582 – 100kN) по ГОСТ 270-75. Эластичность по отскоку определяли по ГОСТ 27110-86. Твердость по Шору А оценивали с помощью твердомера ТШ-200 согласно ГОСТ 263-75.

ВНР готовили смешением ингредиентов в лабораторном смесителе пластикордере

РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Brabender «Plasti-Corder®Lab-Station» при температуре 70 °С. Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе под давлением 10 МПа при температуре 145 °С в течение 12 мин. Образцы вулканизатов получали в виде пластин толщиной 2 мм.

Измерения степени набухания в дистиллированной воде были выполнены по ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Степень набухания (Δm) в % определяли по формуле:

$$\Delta m = [(m_{\text{набу. обр.}} - m_{\text{исх. обр.}}) / (m_{\text{исх. обр.}})] \cdot 100.$$

Степень вымывания (X) в % определяли по формуле:

$$X = (M_0 - M_{N^*}) / M_0 \cdot 100,$$

где M_0 – начальная масса образца, M_{N^*} – масса высушенного образца.

Исследование поверхности ВНР прово-

дили с помощью цифрового микроскопа (Dino-Lite AM5212TL) с максимальным увеличением до 250 крат.

ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно нами были проведены исследования по изучению влияния Na-KMЦ на комплекс свойств резин на основе НК, полученных традиционным способом на резиносмесительном оборудовании. Было установлено, что введение Na-KMЦ приводит к увеличению твердости по Шору А и к снижению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве вулканизатов (табл. 1), что согласуется с литературными данными [1, 14].

Таблица 1 – Физико-механические свойства ВНР, полученных традиционным способом на резиносмесительном оборудовании, с различным содержанием Na-KMЦ

Table 1 - Physical and mechanical properties of WSR, obtained in the traditional way on rubber mixing equipment, with different content of Na-CMC

НК/Na-KMЦ (% мас.)	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Твердость по Шору А, усл.ед.
100/0 (контроль)	30,9	760	19,4	44,3
70/30	12,1	640	20,1	62,9
60/40	9,9	608	21,5	65,2
50/50	6,6	560	23,3	67,7

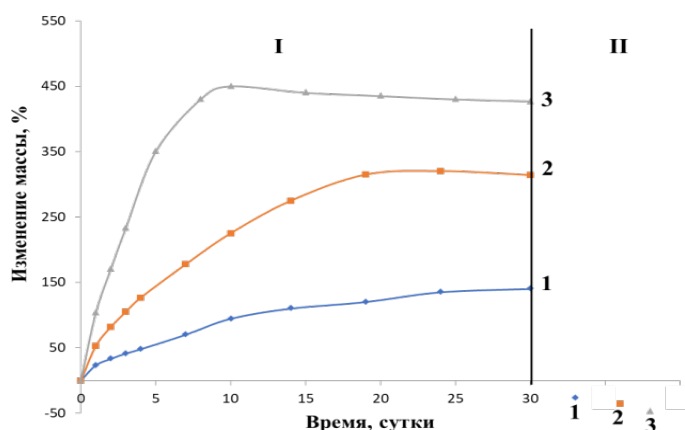


Рисунок 1 – Изменение массы ВНР, полученных в твердой фазе, при экспозиции их в дистиллированной воде в зависимости от содержания НК/Na-KMЦ в ВНР (% мас.): 1 – 70/30; 2 – 60/40; 3 – 50/50. I – набухание; II – вымывание

Figure 1 - Change in the mass of WSR obtained in the solid phase, when exposed to distilled water, depending on the content of NR/Na-CMC in WSR (% wt.): 1 - 70/30, 2 - 60/40, 3 - 50/50. I - swelling; II - washout

Кривые набухания ВНР в дистиллированной воде условно можно разделить на две стадии (рис. 1). На первом этапе происходит резкий рост массы ВНР в результате набухания в дистиллированной воде. На втором этапе наблюдается равновесное набухание и незначитель-

ное уменьшение массы, связанное с растворением части натрий-карбоксиметилцеллюлозы и переходом ее в объем воды. Это подтверждается снижением первоначальной массы образцов после извлечения из воды с последующим высушиванием их до постоянной массы. Макси-

мальная степень набухания в дистиллированной воде составляет 450 % мас. в течение 8 суток при содержании Na-КМЦ в резине 50 % мас. Степень вымывания увеличивается с повышением содержания Na-КМЦ в ВНР; максимальная степень вымывания составляет 47 % мас. при содержании Na-КМЦ в резине 50 % мас.

Таким образом, ВНР на основе натурального каучука и Na-КМЦ, полученные по твердофазному методу, характеризуются высокой скоростью набухания, но имеют относительно низкую степень набухания из-за значительного вымывания гидрофильного полимера из ВНР.

Дальнейшие исследования посвящены получению смесей гидрофобного каучука и Na-КМЦ жидкофазным способом и разработке ВНР на их основе. На рисунке 2 представлены кривые зависимости «Условное напряжение – деформация» водонабухающих резин на основе НК и Na-КМЦ с различным содержанием Na-КМЦ. Контрольный образец продемонстрировал эластичное нелинейное поведение, типичное для аморфных полимеров, при температуре ниже их температуры стеклования, где напряжение постоянно увеличивалось с их деформацией.

При деформации, превысившей 550 %, напряжение быстро увеличивается вплоть до разрыва. Кривые (рис. 2, кривые 1–7) по форме похожи друг на друга. Первоначально наблюдается резкое увеличение условного напряжения при деформации до 20 %. При дальнейшей деформации наклон кривых уменьшается с ростом условного напряжения почти линейно, пока не происходит разрыв. С увеличением содержания гидрофильных частиц в ВНР условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве уменьшаются. Это происходит потому, что между гидрофобным каучуком НК и гидрофильным полимером Na-КМЦ нет сильного межфазного взаимодействия, поэтому они легко отделяются друг от друга под действием напряжения [15].

В таблице 2 представлены физико-механические свойства ВНР с различным содержанием Na-КМЦ. Увеличение содержания Na-КМЦ в вулканизатах приводит к увеличению их твердости по Шору А, что можно объяснить тем, что Na-КМЦ имеет сшитую структуру и относительно высокую твердость [16]. Относительное остаточное удлинение после разрыва увеличивается при увеличении содержания гидрофильных частиц в ВНР.

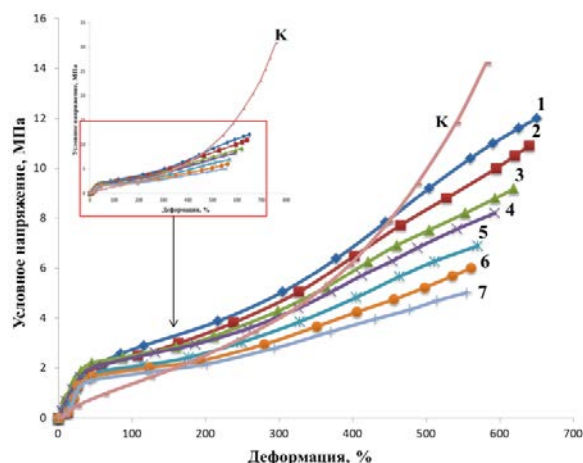


Рисунок 2 – Кривые «Условное напряжение – деформация» ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученных жидкофазным способом, с различным содержанием Na-КМЦ (в % мас.): К – контрольный образец; 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50; 7 – 55

Figure 2 - Curves "Stress - strain" WSR based on a mixture of NR/Na-CMC, obtained by a liquid-phase method, with different content of Na-CMC (wt %): K - control sample; 1 - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40; 5 - 45; 6 - 50; 7 - 55

Характеристики первичного набухания ВНР в дистиллированной воде в зависимости от содержания Na-КМЦ приведены на рис. 3. Видно, что степень набухания значительно повышается с ростом содержания Na-КМЦ в резине и изменяется с 1,5 % для контрольного образца (для ВНР на основе НК/Na-КМЦ = 100/0, кривая К на рис. 3) до 905,7 % (для ВНР на основе НК/Na-КМЦ = 45/55 % мас., кривая 7 на рис. 3) после 12 суток экспозиции. Контрольный образец (рис. 3) практически не набухает в воде даже в течение 20 суток. В ВНР с содержанием Na-КМЦ 25–35 % мас. процесс набухания протекает медленно. При содержании Na-КМЦ в резине выше 40 % мас. степень набухания резко увеличивается (рис. 3). Известно [17], что при содержании Na-КМЦ в ВНР ниже 25 % мас. сила расширения, создаваемая набухающим полимером, не может превысить ограничение, возникающее из-за термопластичной матрицы и вулканизированной резины. Это приводит к относительно низкой способности к набуханию. При увеличении содержания Na-КМЦ в ВНР сила расширения легко преодолевает это ограничение, и вода проникает вовнутрь ВНР и контактирует с Na-КМЦ, что приводит к увеличению степени набухания.

Следует отметить, что у ВНР, содержащих выше 40 % мас. набухающего полимера (кривые 4–7, рис. 3), после достижения максимальной

РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

степени набухания происходит незначительное снижение этого показателя. Это свидетельствует о вымывании Na-КМЦ из композита. Степень набухания ВНР увеличивается с ростом содер-

жания Na-КМЦ. В начальный период (до 5 суток) ВНР имеют высокую степень набухания с постепенным снижением скорости набухания до достижения состояния равновесия.

Таблица 2 – Физико-механические свойства ВНР на основе НК/Na-КМЦ, полученных жидкофазным способом

Table 2 - Physical and mechanical properties of WSR based on NR/Na-CMC obtained by the liquid-phase method

НК/Na-КМЦ (%мас.)	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Твердость по Шору А, усл.ед.
100/0 (контроль)	30,9	760	19,4	44,3
75/25	12,0	650	24,5	57,0
70/30	10,9	635	29,5	65,2
65/35	9,2	618	32,0	70,4
60/40	8,2	593	35,0	74,3
55/45	6,9	570	36,0	76,2
50/50	6,0	561	36,7	78,5
45/55	5,1	542	37,5	79,4

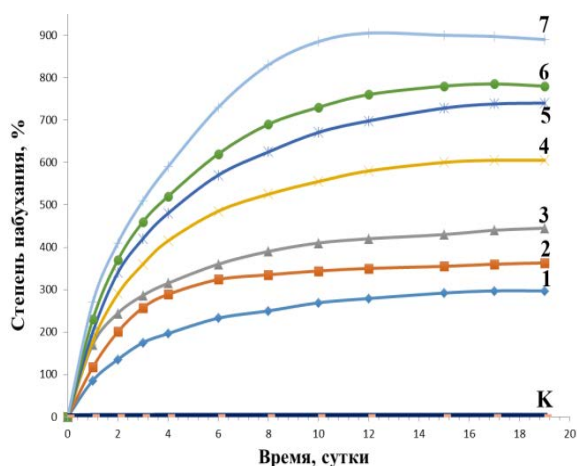


Рисунок 3 – Характеристики первичного набухания ВНР в дистиллированной воде, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.): К – 0 (контрольный образец без гидрофильного полимера); 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50; 7 – 55

Figure 3 - Characteristics of the primary swelling of WSR in distilled water containing different amounts of Na-CMC (wt %): К - 0 (control sample without hydrophilic polymer); 1 - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40; 5 - 45; 6 - 50; 7-55

Для оценки воспроизведения набухания было исследовано повторное поведение ВНР в дистиллированной воде. Как видно из рис. 4, степень набухания также значительно увеличивается с ростом содержания Na-КМЦ. Время достижения максимального значения вторичного набухания сокращается почти в два раза по сравнению с первичным набуханием.

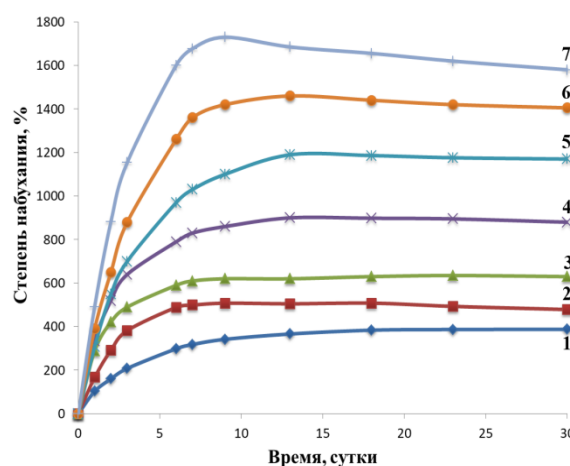


Рисунок 4 – Характеристики вторичного набухания в дистиллированной воде ВНР, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.): 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50; 7 – 55

Figure 4 - Characteristics of secondary swelling in distilled water of WSR containing different amounts of Na-CMC (wt %): 1 - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40; 5 - 45; 6 - 50; 7-55

Важно отметить, что при повторном набухании поддерживается относительно высокая степень набухания, и она даже выше, чем при первичном набухании. В таблице 3 показана степень вымывания первичного и повторного набухания ВНР. Как показано, степень вымывания увеличивается с повышением содержания Na-КМЦ в ВНР, особенно когда содержание Na-КМЦ в ВНР выше 50 % мас. При увеличении содержания Na-КМЦ в композиции количество слабосвязанных ча-

стиц Na-КМЦ в резиновой матрице больше, что приводит к увеличению степени вымывания гидросорбционного полимера. Масса ВНР увеличивается в несколько раз от первоначальной массы, хотя набухшие частицы Na-КМЦ имеют

слабые связи в резиновой матрице и легко вымываются при контакте с жидкостью. По сравнению с первичным набуханием степень вымывания после вторичного набухания была значительно меньше.

Таблица 3 – Степень вымывания ингредиентов из водонабухающих резин в дистиллированной воде в зависимости от содержания Na-КМЦ в ВНР

Table 3 – The degree of washing out of ingredients from water-swellaable rubbers in distilled water, depending on the content of Na-CMC in WSR

ВНР	Степень вымывания ингредиентов из ВНР в дистиллированной воде, % мас.						
	Содержание Na-КМЦ в ВНР, % мас.						
	25	30	35	40	45	50	55
Первичное набухание	14,1	15,8	18,2	19,4	20,7	21,5	23,3
Вторичное (повторное) набухание	2,2	3,7	4,2	4,8	5,1	5,4	5,7



Рисунок 5 – Изображение поверхностей ВНР (50% НК + 50% Na-КМЦ), полученных: а – в твердой фазе после набухания, б – в жидкой фазе после набухания, с – поперечное сечение образцов, полученных твердофазным способом, после набухания, д – поперечное сечение образцов на основе смесей полимеров, полученных в жидкой фазе, после набухания

Figure 5 - Image of WSR surfaces (50% NR + 50% Na-CMC) obtained: a - in the solid phase after swelling, b - based on polymer mixtures in the liquid phase after swelling, c - cross-section of samples obtained by the solid-phase method, after swelling, d - is the cross section of samples based on polymer mixtures obtained in the liquid phase after swelling

На рисунке 5 представлены изображения поверхностей ВНР на основе смесей НК и Na-КМЦ, полученных твердофазным и жидкофазным способами, после их набухания в дистиллированной воде. Поверхность ВНР, полученных традиционным способом, после экспозиции в дистиллированной воде имеет многочисленные зазоры (рис. 5, а). Набухшие частицы Na-КМЦ имеют тенденцию выделяться из структурированной резиновой матрицы и мигрировать в воду через эти зазоры,

вследствие чего происходит образование пустот внутри ВНР (рис. 5, с).

ВНР на основе смеси полимеров НК и Na-КМЦ, полученные в жидкой фазе, имеют очень гладкую поверхность (рис. 5, б), и большинство частиц Na-КМЦ находятся в объеме ВНР. Об этом свидетельствует тот факт, что после 25 суток набухания на поверхности обнаруживаются только маленькие отверстия, поэтому степень вымывания уменьшается по сравнению с ВНР, полученных традиционным спосо-

РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

бом. В ВНР на основе НК и Na-КМЦ, полученных в жидкой фазе, частицы Na-КМЦ равномерно распределены в объеме композиционного материала с образованием связей между собой типа цепочечных кластеров [18]. Они выполняют роль внутренних водных каналов и помогают переносить воду с поверхности резиновой матрицы на гидрофильные частицы Na-КМЦ, а также между изолированными частицами Na-КМЦ в резиновой матрице, улучшая способность ВНР к набуханию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ВНР на основе натурального каучука и Na-КМЦ, полученные по твердофазному методу, характеризуются невысокой степенью набухания и значительной степенью вымывания гидрофильного полимера из ВНР. ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученных в жидкой фазе, характеризуются высокой степенью первичного и повторного набухания в дистиллированной воде, низкой степенью вымывания набухающего полимера из ВНР и необходимым уровнем физико-механических свойств. Оптимальное содержание Na-КМЦ в смеси НК/Na-КМЦ составляет 45–50 % мас.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новаков И.А., Лопатина С.С., Савченко Я.Ю. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78. № 4. С. 228–238.
2. Сабиров Р.К., Галимов Р.Р., Азизова А.К. Разработка и применение водонабухающих резин для пакеров нефтедобывающей промышленности // *Каучук и резина*. 2018. Т. 77. № 2. С. 106–107.
3. Казымов Ш.П., Абдуллаева Э.С., Раджабов Н.М. Обзор конструкций, набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Азербайджана // *Научные труды НИПИ нефтегаз. ГНКАР*. 2015. № 3. С. 43–51.
4. Катеев Р.И., Исхаков А.Р., Зарипов И.М. Опыт применения водонефтенабухающих заколонных пакеров «TamInternational» // *Сборник научных трудов ТатНИПИ-нефть (с международным участием)*. Москва : ВНИИОЭНГ, 2011. С. 213–220.
5. Synthesis and characterization of water swellable natural rubber vulcanizates / С. Nakason [и др.] // *European Polymer Journal*. 2013. Vol. 49. P. 1098–1110. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.eurpolymj.2013.01.003>.
6. Нгюк Х.Х., Рахматуллина А.П., Чам Д.Т. Водонабухающие резины. Способы производства и применение. Обзор // *Бутлеровские сообщения*. 2021. Т. 41. № 5. С. 24–34. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-5-24.
7. Superabsorbent hydrogel composites and nanopocomposites: a review / K. Kabiri [и др.] // *Polymer composites*. 2011. Vol. 32. № 2. P. 277–289. <https://doi.org/10.1002/pc.21046>.
8. Разработка нефтенабухающих эластомеров для уплотнительных элементов пакерного оборудования / В.Ф. Каблов [и др.] // *Известия ВолгГТУ*. 2019. Т. 228. № 5. С. 63–66.
9. Material properties of the seal gasket for shield tunnels: A review / Y. Chen [и др.] // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 191. P. 877–890. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.021>.

10. Dehbari N., Tang Y. Water swellable rubber composites: an update review from preparation to properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132. № 46. P. 42786–42791. <https://doi.org/10.1002/app.42786>.

11. Нечёсова Ю.М. Получение эластомерных композиций, наполненных модифицированным карбонатом кальция на стадии латекса : дис. ... канд. тех. наук. Воронеж, 2015. 135 с.

12. Рахматуллин А.И. Жидкофазное наполнение каучуков растворной полимеризации кремнекислотным наполнителем : дис. ... канд. тех. наук. Казань, 2010. 151 с.

13. Ибрагимов М.А., Акмырадов А.А., Рахматуллина А.П. Модификация эмульсионного бутадиен-стирольного каучука минеральными и полимерными наполнителями // *Вестник технологического университета*. 2019. Т. 22. № 11. С. 65–69.

14. Влияние гидросорбционных полимеров на свойства водонабухающей резины / К.В. Ефимов [и др.] // *Бутлеровские сообщения*. 2020. Т. 64. № 10. С. 90–93. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-90.

15. Dehbari N., Zhao J., Peng R. Neutralisation and compatibilisation effects on novel water-swellable rubber composites // *Journal of Materials Science*. 2015. Vol. 50. P. 5157–5164. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9052-7>.

16. Использование порошковой целлюлозы из соломы овса в составе ограниченно набухающих резин для уплотнительных элементов / Е.Н. Черезова [и др.] // *Каучук и резина*. 2020. Т. 79. № 2. С. 72–77.

17. 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 / W. Dongya [и др.] // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015. Vol. 52. № 9. P. 1322–1340. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.974191>.

18. Ахмедзянова Д.М. Разработка водо- и нефтенабухающих термопластичных вулканизатов с регулируемым временем набухания : дис. ... канд. тех. наук. Казань, 2018. 109 с.

Информация об авторах

Х. Н. Хо – аспирант кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет.

А. П. Рахматуллина – доктор технических наук, профессор каф. «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет.

М. А. Ибрагимов – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет.

К. З. Ле – кандидат технических наук, доцент кафедры «Polymers and composites» Hanoi University of Science and Technology.

В. Х. Данг – кандидат технических наук, доцент кафедры «Polymers and composites» Hanoi University of Science and Technology.

REFERENCES

1. Novakov, I.A., Lopatina, S.S. & Savchenko, Ya.Yu. (2019). State and trends in the development of production and use of water- and oil-

swellable elastomers for packer equipment. *Kauchuk i rezina*. (4), 228-238. (In Russ.).

2. Sabirov, R.K., Galimov, R.R. & Azizova, A.K. (2018). Development and application of water-swallowable rubbers for packers in the oil industry. *Kauchuk i rezina*. (2), 106-107. (In Russ.).

3. Kazymov, S.P., Abdullaeva, E.S. & Radjabov, N.M. (2015). Overview of structures, swallowable packers and the possibility of their application in the fields of Azerbaijan. *Scientific works of nipi oil and gas gnkar*. (3), 43-51. (In Russ.).

4. Kateev, R.I., Iskhakov, A.R. & Zaripov, I.M. Experience in the use of water-oil-swallowable casing packers "TamInternational". *Collection of scientific papers TatNIPi-oil (with International participation)*. Moscow: VNIOENG. (In Russ.).

5. Nakason, C., Nakaramontri, Y., Kaesaman, A., Kangwansukpamonkon, W. & Kiatkamjornwong, S. (2016). Synthesis and characterization of water swallowable natural rubber vulcanizates. *European Polymer Journal*, (5), 1098-1110. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.eurpolymj.2013.01.003>.

6. Ngoc, H.K., Rakhmatullina, A.P. & Cham, D.T. (2021). Water-swallowable rubbers. Methods of production and application. Review. *Butlerov messages*. (5), 24-34. (In Russ.). DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-5-24.

7. Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M.J. & Doroudiani, S. (2011). Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. *Polymer composites*, (2), 277-289. <https://doi.org/10.1002/pc.21046>.

8. Kablov, V.F., Keibal, N.A., Krekaleva, T.V., Shaporov, E.V. & Sitnikov, Ye.Ye. (2019). Development of oil-swallowable elastomers for sealing elements of packer equipment. *News of VolgGTU*. (5), 63-66. (In Russ.).

9. Chen, Y., Shui-Long, S., Dong-Wei, H., Shao-Ming, L. & Da-Jun, Y. (2018). Material properties of the seal gasket for shield tunnels: A review. *Construction and Building Materials*, (191), 877-890. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.021>.

10. Dehbari, N. & Tang, Y. (2015). Water swallowable rubber composites: an update review from preparation to properties. *Journal of Applied Polymer Science*, (123), 42786-42791. <https://doi.org/10.1002/app.42786>.

11. Nechesova, Yu.M. (2015). Obtaining elastomer compositions filled with modified calcium carbonate at the stage of latex. *Candidate's thesis*. Moscow. (In Russ.).

12. Rakhmatullin, A.I. (2010). Liquid-phase filling of rubbers of solution polymerization with silica filler. *Candidate's thesis*. Kazan. (In Russ.).

13. Ibragimov, M.A., Akmyradov, A.A. & Rakhmatullina, A.P. (2019). Modification of emulsion styrene-butadiene rubber with mineral and polymeric fillers. *Bulletin of the Technological University*, (11), 65-69. (In Russ.).

14. Efimo, K.V., Egorov, E.N., Ushmarin, N.F. & Koltsov, N.I. (2020). Influence of hydrosorption polymers on the properties of water-swallowable rubber. *Butlerov messages*. (10), 90-93. (In Russ.). [10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-90](https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-90).

15. Dehbari, N., Zhao, J. & Peng, R. (2015). Neutralisation and compatibilisation effects on novel water-swallowable rubber composites. *Journal of Materials Science*, (50) 5157-5164. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9052-7>.

16. Cherezova, Ye.N., Karaseva, YU.S., Abdell-rekhim Abdalla, KH.S.M. & Momzyakova, K.A. (2020). The use of powdered cellulose from oat straw in the composition of limited swelling rubbers for sealing elements. *Kauchuk i rezina*, (2), 72-77. (In Russ.).

17. Dongya, W., Ning, H., Jing, Z. & Zhaobo, W. (2015). Mechanical, Water-Swelling, and Morphological Properties of Water-Swallowable Thermoplastic Vulcanizates Based on High Density Polyethylene/Chlorinated Polyethylene/Nitrile Butadiene Rubber/Cross-Linked Sodium Polyacrylate Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (54) 1322-1340. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.974191>.

18. Akhmedzyanova, D.M. (2018). Development of water- and oil-swallowable thermoplastic vulcanizates with controlled swelling time. *Candidate's thesis*. Kazan. (In Russ.).

Information about the authors

Kh.N. Ho - postgraduate student of the Department "Technology of synthetic rubber", Kazan National Research Technological University.

A.P. Rakhmatullina - doctor of Technical Sciences, Professor of the Department "Technology of synthetic rubber" Kazan National Research Technological University.

M.A. Ibragimov - PhD, Docent, Chair of Technologies of synthetic rubber, Kazan National Research Technological University.

Le Q.D. - PhD, Docent, Department of Polymers and composites, Hanoi University of Science and Technology.

Dang V.H. - PhD, Docent, Department of Polymers and composites, Hanoi University of Science and Technology.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 08.02.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 08 Feb 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.