



Научная статья

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)
УДК 678: 678.4

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.027



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Хак Нгок Хо¹, Алевтина Петровна Рахматуллина², Куанг Зиен Ле³,
Вьет Хынг Данг⁴

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

^{3,4} Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

¹ hokhacngoc94@gmail.com

² rah-al@yandex.ru

³ dien.lequang@hust.edu.vn

⁴ dang.viethung@hust.edu.vn

Аннотация. Водонабухающие резины (ВНР) представляют собой новый вид эластомерных функциональных материалов. Они обладают свойствами обычных эластомеров, а также способны набухать при контакте с жидкостями. Разработаны ВНР на основе смесей натурального каучука (НК) и суперабсорбционного полимера – натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), полученных методом жидкофазного совмещения их водных суспензий. Проведены исследования по модификации ВНР на основе НК/Na-КМЦ наноцеллюлозой (НЦ) для улучшения физико-механических свойств до и после набухания резин в различных жидких средах. Соотношение полимеров в их смесях варьировалось. На их основе приготовлены композиции в смесителе Brabender «Plasti-CorderLab-Station». Вулканизацию проводили в гидравлическом прессе в течение 12 мин. при температуре 145 °С под давлением 10 МПа. Исследовано набухание вулканизатов в дистиллированной воде, пластовой воде, нефти («Нурлатнефть»). Физико-механические показатели резин определены на разрывной машине (INSTRON5582 – 100kN). Морфология резин исследована методом растровой микроскопии на приборе (JEOL-JSM-6510). Установлено увеличение степени набухания ВНР в жидких средах и снижение их физико-механических свойств при повышении содержания Na-КМЦ. Набухаемость ВНР зависит от среды и располагается в ряд: дистиллированная вода > пластовая вода > нефть. Максимальное набухание в дистиллированной воде (805 % мас.) имеют ВНР на основе смеси 50 НК/48,5 Na-КМЦ/1,5 НЦ (% мас.). ВНР, модифицированные наноцеллюлозой (2,0 % мас.), имеют лучшие физико-механические свойства до и после набухания: условная прочность при растяжении равна 7,8 МПа (до набухания) и 3,6 МПа (после набухания) по сравнению с немодифицированным ВНР: 6,0 МПа – до набухания и 2,8 МПа – после набухания. Увеличение содержания наноцеллюлозы в вулканизатах приводит к росту их твердости по Шору А.

Ключевые слова: водонабухающие резины, суперабсорбирующий полимер, пакер, натуральный каучук, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, наноцеллюлоза, физико-механические свойства, степень набухания.

Для цитирования: Использование наноцеллюлозы для модифицирования водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы / Х.Н. Хо [и др.] // Ползуновский вестник. 2023. № 2. С. 208–216. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.023. EDN: <https://elibrary.ru/USTCKL>.

Original article

USE OF NANOCELLULOSE FOR MODIFYING WATER-SWELLING RUBBERS BASED ON NATURAL RUBBER AND SODIUMCARBOXYMETHYLCELLULOSE

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

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

^{3,4} Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Viet Nam

¹ hokhacngoc94@gmail.com

² rah-al@yandex.ru

⁴ dien.lequang@hust.edu.vn

⁵ dang.viethung@hust.edu.vn

Abstract. Water-swelling rubbers (WSR) are a new type of elastomeric functional materials. They have the properties of conventional elastomers and are also able to swell when in contact with liquids. WSRs have been developed based on mixtures of natural rubber (NR) and a superabsorbent polymer - sodium carboxymethylcellulose (Na-CMC), obtained by the method of liquid-phase combination of their aqueous suspensions. Investigations have been carried out on the modification of WSR based on NR/Na-CMC with nanocellulose (NC) to improve the physical and mechanical properties before and after rubber swelling in various liquid media. The ratio of polymers in their mixtures varied. Compositions were prepared on their basis in the BrabenderPlasti-Corder Lab-Station mixer. Vulcanization was carried out in a hydraulic press for 12 min. at a temperature of 145 °C under a pressure of 10 MPa. The swelling of vulcanizates in distilled water, formation water, oil (Nurlatneft) was studied. The physical and mechanical properties of rubbers were determined on a tensile testing machine (INSTRON 5582 - 100kN). The rubber morphology was studied by scanning microscopy on a (JEOL-JSM-6510) instrument. An increase in the degree of swelling of WSR in liquid media and a decrease in their physical and mechanical properties with an increase in the content of Na-CMC were established. The swellability of WSR depends on the medium and is arranged in a row: distilled water > formation water > oil. The maximum swelling in distilled water (805% wt.) have WSR based on a mixture of 50 NR/48,5 Na-CMC/1,5 NC (% wt.). WSR modified with nanocellulose (2,0% wt.) have better physical and mechanical properties before and after swelling: the conditional tensile strength is 7,8 MPa (before swelling) and 3,6 MPa (after swelling) compared to unmodified WSR: 6,0 MPa - before swelling and 2,8 MPa - after swelling. An increase in the content of nanocellulose in vulcanizates leads to an increase in their hardness according to Shore A.

Keywords: water-swelling rubbers, superabsorbent polymer, packer, natural rubber, sodium carboxymethylcellulose, nanocellulose, physical-mechanical properties, swelling degree.

For citation: Ho, Kh. N., Rakhmatullina, A. P., Le, Q. D. & Dang, V. H. (2023). Use of nanocellulose for modifying water-swelling rubbers based on natural rubber and sodium carboxymethylcellulose. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 208-216. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.027. EDN: <https://elibrary.ru/USTCKL>.

ВВЕДЕНИЕ

В некоторых современных технологических процессах и конструкциях в настоящее время востребованы материалы со специальными свойствами, способные увеличиваться в объеме в результате набухания. Уплотнение конструкций с помощью набухающих резинотехнических изделий ускоряет, упрощает и удешевляет монтажные работы, а также продлевает срок эксплуатации узлов механизмов [1]. В настоящее время набухающие пакеры все больше используются в технологиях нефтедобычи для разобщения

пластов и ограничения межпластовых потоков [2]. Уплотнительные элементы для пакеров изготовлены из набухающих резин, способных увеличиваться в массе и объеме в результате контакта с определенными жидкостями (вода, нефть) [1, 3].

ВНР обычно получают путем диспергирования различных видов суперабсорбирующих полимеров (САП) и других ингредиентов в обычных гидрофобных каучуках с последующей вулканизацией. САП отвечают за поглощение и удержание воды внутри резиновой матрицы. Молекулы воды могут попадать

в ВНР по разным механизмам, таким, как диффузия, капиллярность и поверхностная адсорбция [4]. Двумя основными определяющими силами являются сила расширения, создаваемая суперабсорбирующим полимером, и сила сопротивления деформации эластомеров. Равновесное набухание может быть достигнуто, когда эти две силы сбалансированы. Основная проблема ВНР заключается в том, что суперабсорбирующий полимер плохо диспергируется в гидрофобной резине, поэтому САП может легко выделяться из резиновой матрицы, что приводит к снижению способности к набуханию, ухудшению физико-механических свойств и уменьшению длительности эксплуатации [5].

Данное исследование посвящено разработке ВНР на основе смесей натурального каучука, Na-КМЦ и наноцеллюлозы, полученных в жидкой фазе, с хорошими физико-механическими свойствами до и после набухания и повышенной степенью набухания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В составе базовой резиновой смеси использованы натуральный каучук (выделенный из латекса с содержанием сухого каучука 60 %, полученного с завода по производству натурального каучука в г. Хатинь, Вьетнам), сера (ГОСТ 127.4-93), оксид цинка (ГОСТ 202-84), Сульфенамид Ц (ТУ 113-03-469-80), стеариновая кислота (ГОСТ 6484-96).

В качестве суперабсорбирующего полимера вводили натрий карбоксиметилцеллюлозу (ТУ 2216-047-97457491-2011, влажность не более 10 %, содержание Na-КМЦ не менее 50 %). В качестве армирующего наполнителя использовали наноцеллюлозу (НЦ), получение которой описано в [6].

Смеси натурального каучука, суперабсорбирующего полимера и наноцеллюлозы получали методом жидкофазного совмещения их дисперсий при комнатной температуре. Сначала готовили водные суспензии Na-КМЦ с концентрацией 7 % мас. и наноцеллюлозы с концентрацией 3 % мас., после чего их последовательно вводили в латекс натурального каучука при перемешивании (мешалка АА99-0920) в течение 30 мин. со скоростью 600 об/мин. В полимерной смеси содержание Na-КМЦ варьировали от 25 % мас. до 55 % мас., содержание НЦ варьировали от 0 % мас. до 5 % мас. Далее полученные смеси высушивали в термошкафу при температуре 80 °С до постоянной массы. При вулканизации натурального каучука применяли серную систему вулканизации. Рецепт базовой резиновой смеси представлена в таблице 1.

Для сравнения по аналогичной рецептуре получали композиты традиционным способом (в твердой фазе).

Таблица 1 – Рецепт базовой резиновой смеси на основе натурального каучука

Table 1 - The formulation of the base rubber compound based on natural rubber

Компоненты	Количество, мас.ч
Натуральный каучук	100,0
Сера	3,5
Сульфенамид Ц	0,7
Стеариновая кислота	0,5
Оксид цинка	2,0

В опытных образцах с уменьшением содержания НК в смеси полимеров эквивалентно снижали количество ингредиентов вулканизирующей группы и активаторов вулканизации.

Смешение смеси (натуральный каучук + Na-КМЦ + НЦ) проводили с ингредиентами вулканизации в смесителе Brabender «Plasti-CorderLab-Station» при температуре 70 °С. Полученные смеси подвергали вулканизации в гидравлическом прессе в течение 12 мин при температуре 145 °С под давлением 10 МПа. Получали вулканизаты толщиной 2 мм.

Физико-механические показатели определяли на разрывной машине (INSTRON 5582 – 100kN) по ГОСТу 270-75. Твердость по Шору А оценивали с помощью твердомера ТШ-200 по ГОСТу 263-75.

Характеристики набухания ВНР изучали в дистиллированной воде, модельной пластовой воде (химический анализ представлен в таблице 2) и нефти (предоставлена компанией «Нурлатнефть», содержание серы 2,82 % мас., концентрация хлористых солей 49,7 мг/дм³, плотность 922 кг/м³). Степень набухания (Δm) в различных жидкостях измеряли по ГОСТ Р ИСО 1817-2009 и определяли по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{наб}} - m_0}{m_0} \cdot 100, \%$$

где m_0 – начальная масса образца; $m_{\text{наб}}$ – масса набухшего образца.

Таблица 2 – Химический анализ пластовой воды

Table 2 – Chemical analysis of formation water

pH	Показатели химического анализа, мг-экв/л					
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺
6,3	139	0,7	0,2	11	3	70

Для исследования качества диспергирования ингредиентов в резиновой матрице использовали сканирующий электронный

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

микроскоп (СЭМ) JEOL - JSM-6510 с ускоряющим напряжением 4 кВ. СЭМ-изображения получали со среза поверхности ВНР, предварительно помещенных в жидкий азот.

ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки эффективности применения ВНР при эксплуатации самым важным показателем является способность набухания при контакте ВНР с различными жидкостями. Динамика набухания ВНР в дистиллированной воде, пла-

стовой воде и нефти представлена в таблице 3. Степень набухания зависит от содержания Na-KMЦ в резине: увеличение содержания Na-KMЦ приводит к повышению степени набухания во всех изученных средах. Максимальная степень набухания достигается через 10 суток экспозиции в дистиллированной воде для образцов с содержанием Na-KMЦ 55 % мас. и составляет 905 % мас. (табл. 3).

Таблица 3 – Изменение массы ВНР при контакте с различными жидкостями

Table 3 – Change in the mass of WSR upon contact with various liquids

№	ВНР на основе НК/Na-KMЦ (% мас.)	Изменение массы ВНР (в %) через			
		1 сутки	5 суток	10 суток	30 суток
При экспозиции в дистиллированной воде					
1	100/0 (контроль)	+0,5	+1	+1,2	+1,3
2	75/25	+86	+220	+270	+305
3	70/30	+117	+309	+345	+370
4	65/35	+170	+346	+410	+448
5	60/40	+182	+450	+553	+607
6	55/45	+203	+535	+671	+743
7	50/50	+235	+587	+785	+778
8	45/55	+278	+728	+905	+891
При экспозиции в пластовой воде					
9	100/0 (контроль)	+0,4	+1	+1,2	+1,3
10	75/25	+60	+150	+185	+208
11	70/30	+84	+224	+250	+268
12	65/35	+119	+243	+288	+314
13	60/40	+135	+284	+350	+384
14	55/45	+149	+332	+416	+460
15	50/50	+164	+360	+481	+487
16	45/55	+178	+441	+535	+545
При экспозиции в нефти					
17	100/0 (контроль)	+42	+100	+115	+137
18	75/25	+33	+63	+82	+99
19	70/30	+30	+58	+75	+90
20	65/35	+27	+53	+69	+81
21	60/40	+25	+48	+63	+73
22	55/45	+24	+46	+56	+65
23	50/50	+23	+43	+50	+62
24	45/55	+21	+40	+44	+60

При экспозиции в пластовой воде степень набухания ВНР имеет те же закономерности, что и для ВНР в дистиллированной воде, но степень набухания немного меньше. Это связано с меньшей диффузионной активностью молекул воды, в которых содержатся ионы Cl^- , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- и др. Способность гидросорбционных компонентов в ВНР поглощать воду зависит от концентрации ионов в жидкости, а существование валентных катионов в пластовой воде препятствует образованию водородных связей полимера с молекулами воды [7].

По сравнению с ВНР на основе БНКС-28 АМН [8, 9] образцы на основе НК обладают лучшей способностью к набуханию в нефти. Введение Na-KMЦ в резиновые смеси приводит к уменьшению степени набухания в нефти. Наблюдается обратно пропорциональная зависимость: с увеличением содержания Na-KMЦ в ВНР снижается степень набухания (табл. 3). Это можно объяснить нерастворимостью в нефти натрий-карбоксиметилцеллюлозы, содержащей гидроксильные и карбоксиметильные функциональные группы. Процесс диффузии нефти

усложняется при наличии гидрофильного компонента в резиновой матрице [10].

Для оценки эффективности разработанных ВНР кроме способности к набуханию очень важными показателями являются их физико-механические свойства. Так как набухание ВНР с содержанием Na-КМЦ в смеси НК/Na-КМЦ от 25 до 35 % мас. недостаточное, то поэтому для физико-механических испытаний были выбраны образцы с содержанием Na-КМЦ 40 % мас. и выше. Для базовых резин условная прочность при растяжении составляет 30,9 МПа, относительное удлинение – 760 %. На рисунке 1 представлены изменения физико-механических свойств ВНР с различным содержанием Na-

КМЦ после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти. Повышение содержания Na-КМЦ в ВНР приводит к снижению физико-механических свойств, особенно после экспозиции в нефти (рис. 1). Например, при содержании Na-КМЦ 50 % мас. в резине условная прочность при растяжении изменяется с 6,1 МПа до 1,7 МПа, относительное удлинение при разрыве снижается с 540 % до 270 % после 7 суток экспозиции в нефти.

Однако в целом, по сравнению с результатами исследований [8, 9, 11], разработанные ВНР до набухания имеют лучшие показатели по условной прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве.

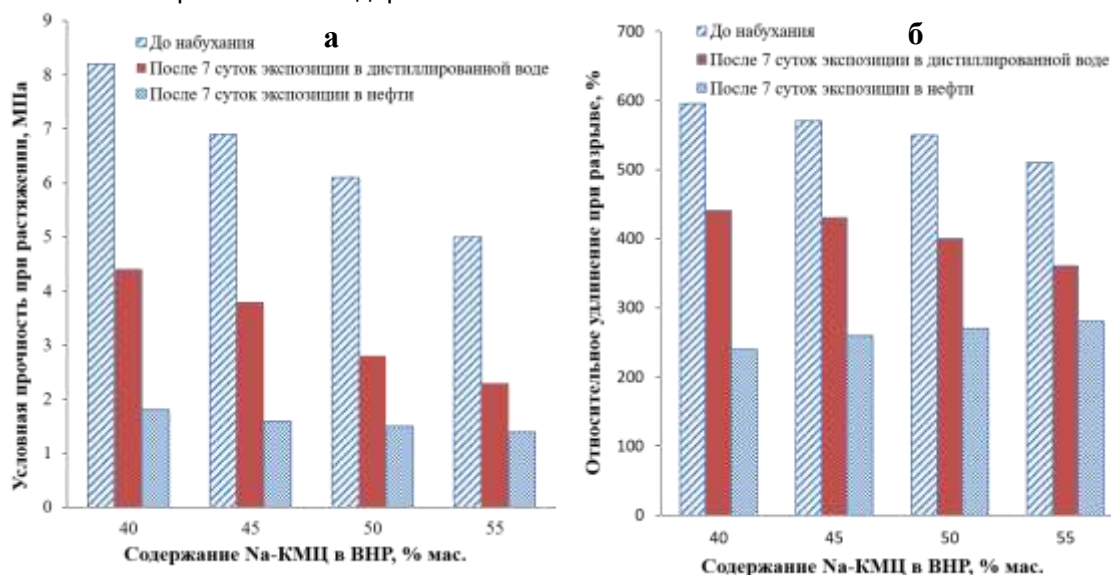


Рисунок 1 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении; (б) относительного удлинения при разрыве после 7 суток экспозиции ВНР в дистиллированной воде и нефти

Figure 1 – Change of indicators: (a) conditional tensile strength, (b) relative elongation at break after 7 days of exposure to WSR in distilled water and oil

Таким образом, ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученных в жидкой фазе, пропускают молекулы воды в объем материала, в результате обладают хорошими свойствами набухания. Но недостатками являются слабые прочностные свойства образцов после набухания. Данную проблему можно решить применением поверхностно-активных веществ различной природы, добавок, способствующих совместимости, высокодисперсных наполнителей и др. [12–14]. В работе [9] использовали дисперсную целлюлозу из льна с размером $10 \div 100$ мкм, что позволило повысить условную прочность при разрыве ВНР на 10–15 %.

Нами в качестве промотора прочностных свойств использована наноцеллюлоза, полученная из бамбука [6]. Морфологические характери-

стики наноцеллюлозы представлены на рисунке 2. Видно, что поперечный размер наноцеллюлозы варьируется в интервале 40–100 нм.

На основе полученных результатов исследований для дальнейших экспериментов выбран состав смеси НК/Na-КМЦ = 50/50 мас. %, как оптимальный вариант по степени набухания и по удовлетворительному уровню физико-механических свойств ВНР на их основе.

Набухание в дистиллированной воде ВНР, модифицированных наноцеллюлозой, имеет те же закономерности, что и ВНР, не содержащие НЦ (рис. 3), но процесс набухания происходит медленнее, особенно в первые 5 суток. При содержании наноцеллюлозы в резине 1,5 % мас. наблюдается увеличение степени набухания ВНР (от 755 до 805 % мас.).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

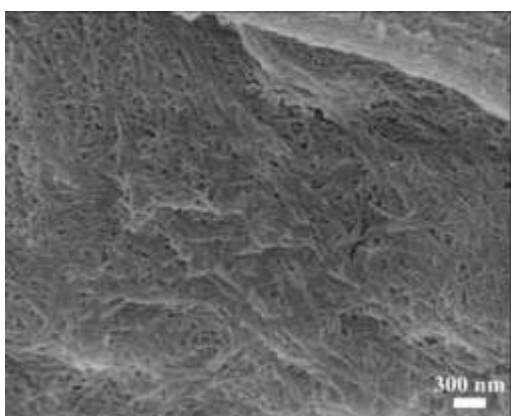


Рисунок 2 – СЭМ-изображение поверхности наноцеллюлозы, полученной из бамбука [6]

Figure 2 – SEM image of a bamboo derived nanocellulose surface [9]

Дальнейшее увеличение содержания НЦ выше 2 % мас. приводит к снижению конечной степени набухания. Это связано с образованием более грубой целлюлозной сетки (или с образованием агломератов), которая ведет себя как барьерная фаза, следовательно, ограничивает диффузию воды [15]. Значения степени набухания данных образцов в нефти и пластовой воде практически не отличаются от аналогичных показателей резин, не содержащих модификатор.

Таблица 4 – Физико-механические свойства ВНР, модифицированных наноцеллюлозой

Table 4 – Physico-mechanical properties of WSR modified by nanocellulose

ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.)	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Твердость по Шору А, усл.ед.
50/50,0/0	6,0	550	36,7	78,0
50/48,5/1,5	7,1	530	40,2	80,5
50/48,0/2,0	7,8	510	38,3	81,5
50/47,5/2,5	6,6	480	37,6	82,0
50/45,0/5,0	4,9	430	37,4	84,0
Импортные ВНР "KRAIBURG"[11]	5,1	370	-	87,0

Более высокое содержание модификатора в композитах приводит к уменьшению этого показателя. Возможно, это связано с неравномерным диспергированием НЦ в полимерной матрице [16].

Результаты изменения основных физико-механических свойств модифицированных ВНР после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти представлены на рисунке 4. Видно, что наличие наноцеллюлозы в ВНР позволяет сохранить на необходимом уровне физико-механические свойства после воздействия жид-

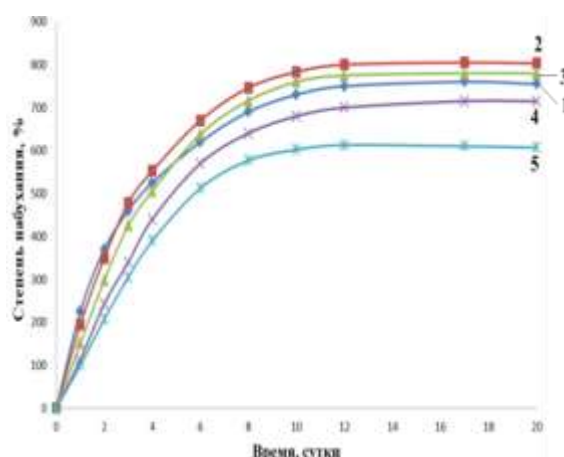


Рисунок 3 – Кинетические кривые набухания в дистиллированной воде ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.): 1 – 50/50,0/0; 2 – 50/48,5/1,5; 3 – 50/48,0/2,0; 4 – 50/47,5/2,5; 5 – 50/45,0/5,0

Figure 3 – Kinetic curves of swelling in distilled water of WSR based on NR/Na-CMC/NC (% wt.): 1 - 50/50,0/0; 2 - 50/48,5/1,5; 3 - 50/48,0/2,0; 4 - 50/47,5 / 2,5; 5 - 50/45,0/5,0

Сравнение физико-механических свойств ВНР, модифицированных различным количеством наноцеллюлозы (табл.4), показывает, что максимальное повышение (на 30 %) условной прочности при растяжении имеют композиты с 2,0 % мас. НЦ.

костей. По сравнению с ВНР без НЦ в ВНР с содержанием НЦ в ВНР 2 % мас.: условная прочность при растяжении после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти улучшается на 28 % и 73 % соответственно, относительное удлинение при разрыве изменяется на –8 и +75 % отн. соответственно. Таким образом, сравнение данных (рис. 4, табл. 4) свидетельствует о том, что введение НЦ в оптимальном количестве в ВНР оказывает значимое влияние на способность сохранения на необходимом уровне физико-механических свойств как до, так

и после набухания. Добавление НЦ к смеси НК/Na-КМЦ, возможно, приводит к образованию перколяционной сетки внутри полимерной матрицы и межфазному взаимодействию между

эластомером и НЦ [16]. Взаимодействия в НЦ-НЦ и НК-НЦ отвечают за улучшение физико-механических свойств получаемых композитов.

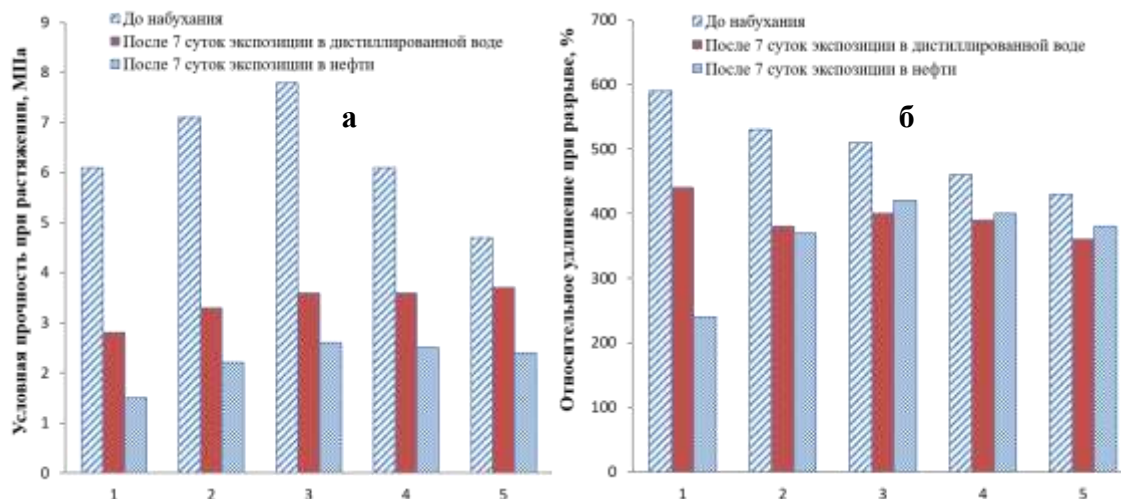


Рисунок 4 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.): 1 – 50/50,0/0; 2 – 50/48,5/1,5; 3 – 50/48,0/2,0; 4 – 50/47,5/2,5; 5 – 50/45,0/5,0

Figure 4 – Change of indicators: (a) conditional tensile strength, (b) relative elongation at break after 7 days exposure in distilled water and oil of WSR based on NR/Na-CMC/NC (% wt.): 1 - 50/50,0/0; 2 - 50/48,5/1,5; 3 - 50/48,0/2,0; 4 - 50/47,5/2,5; 5 - 50/45,0/5,0

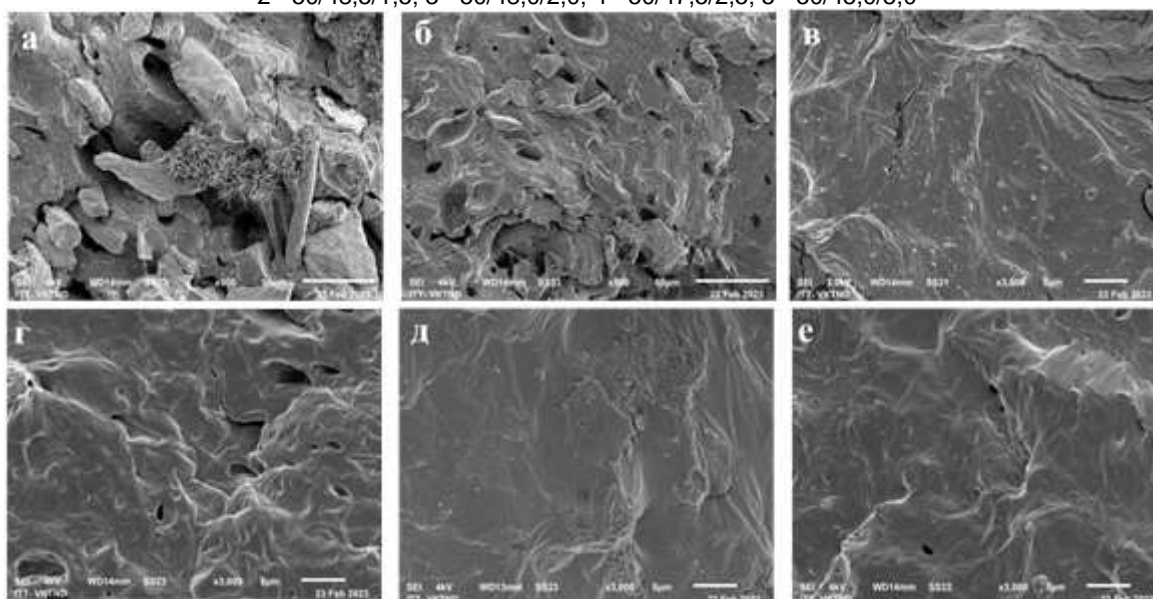


Рисунок 5 – СЭМ-изображение среза поверхности ВНР на основе смесей полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.) до набухания (а, в, д) и после набухания в дистиллированной воде (осушенные) (б,г,е): а, б – 50/50/0, полученные в твердой фазе; в, г – 50/50/0, полученные в жидкой фазе; д, е – 50/48,0/2,0, полученные в жидкой фазе

Figure 5 – SEM image of a section of the surface of a WSR based on mixtures of NR/Na-CMC/NC polymers (% wt.) before swelling (a, v, d) and after swelling in distilled water (dried) (b, g, e): a, b - 50/50/0 obtained in the solid phase; v, g - 50/50/0 obtained in the liquid phase; d, e - 50/48,0/2,0 obtained in the liquid phase

Морфология среза поверхности ВНР на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ, по-

лученных в жидкой и твердой фазе, до и после набухания в дистиллированной воде

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА И НАТРИЙ-КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

представлена на рисунке 5. В ВНР, изготовленные по традиционной технологии, наблюдается неравномерное диспергирование частиц Na-КМЦ в резиновой матрице, и на срезе обнаруживаются очевидные полости (рис. 5, а). Na-КМЦ характеризуются большими размерами и сильной полярностью, что приводит к слабому межфазному взаимодействию с неполярным каучуком. Следовательно, они могут быть отделены и даже выдавлены из резиновой матрицы под напряжением, что и приводит к снижению физико-механических свойств. По сравнению с образцом до набухания морфология среза поверхности ВНР после набухания в дистиллированной воде имеет совершенно другой вид (рис. 5, б): наблюдается много плоских областей, обусловленных вымыванием частиц Na-КМЦ из резиновой матрицы. Увеличение объема образца в процессе набухания в 5–6 раз по сравнению с исходным размером способствует разделению фаз между частицами Na-КМЦ и каучука. Разделение фаз содействует миграции Na-КМЦ, что приводит к относительно большей потере массы образца во время набухания. В ВНР на основе смеси полимеров, полученных в жидкой фазе, частицы Na-КМЦ и НЦ (белые пятна) хорошо диспергируются в резиновой матрице. ВНР имеют более однородную структуру до и после набухания (рис. 5, в, г, д, е). По сравнению с резиной без добавки НЦ модифицированные ВНР имеют более гладкую поверхность: после экспозиции в дистиллированной воде количество отверстий намного меньше. Это свидетельствует о снижении степени вымывания Na-КМЦ из резиновой матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ВНР на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ = 50/50 % мас., полученных в жидкой фазе, характеризуются высокой степенью набухания в различных средах и необходимым уровнем физико-механических свойств, обусловленных хорошим диспергированием частиц Na-КМЦ в гидрофобной матрице каучука. Однако они имеют слабые физико-механические свойства после набухания в различных жидкостях. Введение НЦ (2,0 % мас.) в состав ВНР позволяет повысить условную прочность при растяжении вулканизатов на 30 % (до набухания); на 28 % и 73 % после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти соответственно, по сравнению с образцом, не содержащим НЦ. За оптимальную рецептуру ВНР на основе

смеси НК/Na-КМЦ/НЦ нами принят состав 50/48,0/2,0 % 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. Прохорова С.Н. Исследование процессов водонабухания пакерных резин // *Каучук и резина*. 2018. Т. 77. № 1. С. 30–33.
3. Water-swallowable elastomers: synthesis, properties and application / M.P. Lorenzo [и др.] // *Reviews in Chemical Engineering*. 2017. Vol. 35. № 1. P. 1–28. DOI:10.1515/revce-2017-0052.
4. Исаев А.А., Малыхин В.И., Шарифуллин А.А. Разобщение пластов и изоляция межпластовых перетоков при помощи водонабухающих акеров // *Булатовские чтения*. 2018. № 4. С. 127–132.
5. 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>.
6. Хо Х.Н., Рахматуллина А.П., Ле, К.З. Влияние температуры кислотного гидролиза на морфологию наноцеллюлозы из бамбука // XII Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ» (с международным участием). Киров: ИБФРМРАН, 2022. – С. 228.
7. Sayyad Z.Q., Tasneem P., Maaz A. Performance evaluation of water-swelling and oil swelling elastomers // *Journal of Elastomers and Plastics*. 2015. Vol. 48. № 6. P. 535–546. DOI:10.1177/0095244315611169.
8. 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.
9. Ахмедзянова Д.М. Разработка водо- и нефтенабухающих термопластичных вулканизатов с регулируемым временем набухания : дис. ... канд. тех. наук. Казань, 2018. 109 с.
10. Morphology, tensile strength and oil resistance of gum rubber sheets prepared from lignin modified natural rubber / M. Asrul [и др.] // *MATEC Web of Conferences*. 2014. Vol. 13. № 1. P. 4001–4007. DOI: 10.1051/mateconf/20141304001.
11. Лопатина С.С. Разработка и исследование свойств водонефтенабухающих эластомеров для заколонных пакеров : дис. ... канд. тех. наук. Волгоград, 2021. 131 с.
12. Моисеева В.В. Термоэластопласты : учебник / под ред. В.В. Моисеева. Москва : КолосС, 1979. 440 с.
13. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела : учебник / под ред. С. Моррисон. Москва : КолосС, 1980. 488 с.
14. Гуль, В.Е., Кулезнев, В.Н. Структура и механические свойства полимеров : учебник / под ред. В.Е. Гуль. Москва : КолосС, 1994. 367 с.
15. Reinforcement of natural rubber latex using lignocellulosic nanofibers isolated from spinifex grass / A. Hosseinmardi [и др.] // *The Royal Society of Chemistry*. 2017. Vol. 27. № 3. P. 1–19. DOI: 10.1039/C7NR02632C.
16. Jailudin N.A.H., Amin K.N.M. The Effect of Curing Temperature on Cellulose Nanocrystal Reinforced Natural Rubber Latex // *Journal of chemical engineering and industrial biotechnology*. 2020. Vol. 06. № 1. P. 20–25. DOI: <https://doi.org/10.15282/jceib.v6i1.4875>.

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.

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-swelling elastomers for packer equipment. *Kauchukirezina*. (4), 228-238. (In Russ.).
2. Prokhorova, S.N. (2018). Study of water swelling processes of packer rubber. *Kauchukirezina*. (1), 30-33. (In Russ.).
3. Lorenzo, M.P., Francesca, F., Juul, C., Patrizio, R., Antonius, A.B., Martin, D. & Francesco, P. (2017). Water-swelling elastomers: synthesis, properties and application. *Reviews in Chemical Engineering*, (1), 1-28. DOI:10.1515/revce-2017-0052.
4. Isaev, A.A., Malykhin, V.I. & Sharifullin, A.A. (2018). Disunion formations and isolation of interstratal flows using water-swelling packers. *Bulatov Readings*, (4), 127-132.
5. Dehbari, N. & Tang, Y. (2015). Water swellable rubber composites: an update review from preparation to properties. *Journal of Applied Polymer Science*, (123), 42786–42791. <https://doi.org/10.1002/app.42786>.
6. Ho, K.N., Rakhmatullina, A.P. & Le, Q.D. Influence of acid hydrolysis temperature on the morphology of bamboo nanocellulose // XII All-Russian Scientific Conference "Chemistry and Technology of Plant Substances" (with international participation). Kirov: IBPM RAN. (In Russ.).
7. Sayyad, Z.Q., Tasneem, P., Maaaz, A. (2015). Performance evaluation of water-swelling and oil swelling elastomers. *Journal of Elastomers and Plastics*, (6), 535-546. DOI:10.1177/0095244315611169.
8. Cherezova, Ye.N., Karaseva, YU.S., Abdel'rekhim

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 12.01.2023; одобрена после рецензирования 13.05.2023; принята к публикации 11.06.2023.

The article was received by the editorial board on 12 Jan 2022; approved after editing on 13 May 2023; accepted for publication on 11 June 2023.

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. *Kauchukirezina*, (2), 72-77. (In Russ.).

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

10. Asrul, M., Othman, M., Zakaria, M. & Ahmad, N.K. (2014). Morphology, tensile strength and oil resistance of gum rubber sheets prepared from lignin modified natural rubber. *MATEC Web of Conferences*, (13), 4001-4007. DOI:10.1051/mateconf/20141304001.

11. Lopatina, S.S. (2021). Development and study of the properties of water-oil-swelling elastomers for casing packers. *Candidate's thesis*. Volgograd. (In Russ.).

12. Moiseeva, V.V. (1979). Thermoplastic elastomers. Moscow: Kolos. (In Russ.).

13. Morrison, S. (1980). Chemical physics of the surface of a solid body. Moscow: Kolos. (In Russ.).

14. Gul, V.E. & Kuleznev, V.N. (1994). Structure and mechanical properties of polymers. Moscow: Kolos. (In Russ.).

15. Hosseinmardi, A., Annamalai, P.K., Wang, L., Martin, D. & Amiralian, N. (2017). Reinforcement of natural rubber latex using lignocellulosic nanofibers isolated from spinifex grass. *The Royal Society of Chemistry*, (3), 1-19. DOI: 10.1039/C7NR02632C.

16. Jailudin, N.A.H. & Amin, K.N.M. (2020). The Effect of Curing Temperature on Cellulose Nanocrystal Reinforced Natural Rubber Latex. *Journal of chemical engineering and industrial biotechnology*, (1), 20-25. DOI: <https://doi.org/10.15282/jceib.v6i1.4875>.

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.

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

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