

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

На правах рукописи



Хо Хак Нгок

**ЭЛАСТОМЕРНЫЕ ВОДОНЕФТЕНАБУХАЮЩИЕ
КОМПОЗИЦИИ, НАПОЛНЕННЫЕ НАТРИЙ-
КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Рахматуллина Алевтина Петровна

Казань – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1 Общее представление о водонефтенабухающих композиционных материалах.....	12
1.2 Каучуки для изготовления водонефтенабухающих резин.....	16
1.3 Суперабсорбирующие полимеры, используемые для получения водонефтенабухающих резин.....	20
1.4 Принципы работы водонефтенабухающих композиционных материалов.....	26
1.5 Методы производства водонефтенабухающих композиционных материалов	33
1.5.1 Физические методы производства водонефтенабухающих резин.....	35
1.5.2 Химические методы производства водонефтенабухающих резин.....	35
1.5.2.1 Технология взаимопроникающей полимерной сетки (IPN).....	35
1.5.2.2 Прививка.....	38
1.6 Факторы, влияющие на свойства водонефтенабухающих резин.....	39
1.6.1 Влияние механического перемешивания.....	39
1.6.2 Влияние смесей полимеров, полученных по технологии IPN.....	40
1.6.3 Влияние наполнителей.....	42
1.6.4 Влияние прививки.....	43
1.6.5 Влияние компатибилизатора.....	44
1.7 Наноцеллюлоза.....	45
1.7.1 Методы получения и характеристики наноцеллюлозы.....	45
1.7.2 Применение наноцеллюлозы в качестве армирующего наполнителя.....	50
Выводы из литературного обзора.....	52
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	53
2.1 Характеристики исходных веществ.....	53
2.2 Получение наноцеллюлозы из бамбука.....	58
2.2.1 Сульфатная варка.....	58
2.2.2 Отбеливание целлюлозы.....	59

2.2.3	Получение наноцеллюлозы из отбеленной целлюлозы	59
2.3	Методы исследования характеристик	61
2.3.1	Определение содержания α -целлюлозы в порошковом бамбуке	61
2.3.2	Определение содержания лигнина в порошковом бамбуке	61
2.3.3	Определение содержания золы в порошковом бамбуке	62
2.3.4	Сканирующая электронная микроскопия	62
2.3.5	ИК-Фурье спектроскопия	63
2.3.6	Рентгенофазовый анализ	63
2.3.7	Термогравиметрический анализ	64
2.3.8	Определение динамической вязкости дисперсии наноцеллюлозы	64
2.3.9	Определение распределения Na-КМЦ	64
2.4	Приготовление резиновых смесей	65
2.5	Испытания резиновых смесей и их вулканизатов	67
2.5.1	Исследование кинетики вулканизации	67
2.5.2	Определение сорбционных характеристик композиций	67
2.5.3	Определение физико-механических показателей композиций	68
3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	69
3.1	Получение и характеристики наноцеллюлозы из бамбука	69
3.2	Получение резин на основе натурального каучука, модифицированного наноцеллюлозой методом жидкофазного совмещения	79
3.3	Разработка состава водонефтенабухающих резин для пакеров, определение физико-механических свойств и сорбционных характеристик	88
3.4	Разработка многослойных водонефтенабухающих резин для пакеров с улучшенными физико-механическими свойствами	119
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	127
	ПРИЛОЖЕНИЕ	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и степень ее разработанности. В нефтегазодобывающей промышленности перетекание между нефте-, водосодержащими пластами является одной из важнейших проблем. Одним из путей её решения является использование пакеров, в которых уплотнительный элемент выполнен из эластомера, способного увеличиваться в объеме при контакте со скважинными флюидами. Водонефтенабухающие резины (ВНР) получают смешением суперабсорбирующего полимера (САП) с гидрофобным каучуком и другими ингредиентами с последующей вулканизацией. ВНР применяются для герметизации соединений труб или блоков в строительных работах, в канализационных соединениях, в сборных железобетонных конструкциях, для сохранения воздухо непроницаемости в оборудовании, для изоляции открытых и закрытых скважин в подземных сооружениях и др. ВНР позволяют ускорять, упрощать и удешевлять монтажные работы, продлевать срок эксплуатации узлов механизмов. Для материалов этого типа необходимо прогнозировать время и степень их набухания, а также необходимо обеспечить необходимый уровень физико-механических и эксплуатационных свойств.

Основная проблема ВНР заключается в том, что САП плохо диспергируется в гидрофобной резине, поэтому он может легко выделяться из резиновой матрицы, что приводит к снижению способности к набуханию, ухудшению физико-механических свойств и уменьшению длительности эксплуатации. Поскольку в скважине находятся жидкости различной природы, а эластомер должен увеличиваться в объеме при контакте с каждой из них, то требованием к материалу является его способность активировать оба механизма набухания. При этом важным обстоятельством является минимизация снижения прочности и твердости резины, которая может быть обеспечена введением в резиновую смесь мелкодисперсной целлюлозы.

Технология использования водонефтенабухающих пакеров для морских и наземных скважин активно разрабатывается и внедряется начиная с 2000 г.

сотрудниками зарубежных компаний Shell, Easy Well Solutions, TAM International, Baker Oil Tools, Schlumberger, Tendeka. На территории РФ аналогичные работы начались с 2008 г. специалистами ООО «НТЦ «ЗЭРС», ООО «ОЗ РТИ-Подольск», АО «КВАРТ», «ТатНИПИнефть» и некоторых других.

Разработкам ВНР посвящены работы Новакова И.А., Каблова В.Ф., Кармановой О.В., Катеева Р.И., Кейбал Н.А., Кольцова Н.И., Потапова Е.Э., Галиханова М.Ф., Сабирова Р.К., Ушмарина Н.Ф. и др., а также зарубежных исследователей, в частности, М. Akhtar, N. Dehbari, T. Pervez, M. Polgar, S.Z. Qamar, C. Wang, G. Zhang, L. J. Zhao. Для создания ВНР наиболее широкое применение нашли полярные бутadiен-нитрильные каучуки (в том числе и их гидрированные аналоги) и неполярные этиленпропиленовые каучуки, содержащие в качестве водонабухающей добавки сополимеры акриламида, карбоксиметилцеллюлозу и ее производные, сшитые сополимеры крахмала и другие суперабсорбенты. Вместе с тем, проблема создания ВНР такого функционального назначения на сегодняшний день в полной мере не решена, что предопределило необходимость предпринятого диссертационного исследования.

Таким образом, разработка ВНР с удовлетворительным уровнем физико-механических свойств, высокой степенью набухания, низкой степенью вымывания гидрофильного полимера и пригодностью к повторному использованию является достаточно перспективным и актуальным исследованием.

Цель работы. Создание водонефтенабухающих резин на основе эластомеров и природных полимеров, обладающих высокой степенью набухания, низкой степенью вымывания гидрофильного полимера, удовлетворительным уровнем физико-механических свойств до и после набухания и пригодностью к повторному использованию.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- определить оптимальные условия получения (температура, время гидролиза и др.) наноцеллюлозы из бамбука и исследовать ее свойства;

- установить оптимальную концентрацию наноцеллюлозы для модификации натурального каучука методом жидкофазного совмещения и получить резины на основе модифицированного каучука;

- определить оптимальный состав смеси натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы (НК/Na-КМЦ), полученных жидкофазным смешением, для получения водонепробиваемых резин;

- оценить возможность применения наноцеллюлозы в качестве нанонаполнителя для модификации ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ;

- изучить характеристики набухания (первичное, вторичное набухание), физико-механические свойства разработанных ВНР до и после экспозиции в различных средах;

- изучить особенности набухания ВНР в горячей пластовой воде ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) различной минерализации;

- разработать ВНР с регулируемой скоростью набухания в жидких средах и с сохранением физико-механических свойств на необходимом уровне до и после набухания.

Научная новизна. Впервые методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено, что жидкофазный способ введения наноцеллюлозы в натуральный каучук способствует ее эксфолиации и равномерному распределению в каучуковой матрице, что приводит к получению вулканизатов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Установлено, что методом жидкофазного совмещения латекса натурального каучука и раствора натрий-карбоксиметилцеллюлозы достигается равномерное распределение частиц Na-КМЦ по всему объему, что способствует в процессе набухания их вулканизатов образованию внутренних водных каналов, обеспечивая перенос воды с поверхности резиновой матрицы в объем на гидрофильные частицы Na-КМЦ.

Теоретическая и практическая значимость.

Усовершенствован технологический процесс получения наноцеллюлозы из бамбука и показана возможность ее использования в качестве нанонаполнителя для модифицирования водонепенабухающих резин на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученной методом жидкофазного совмещения.

Предложен метод жидкофазного совмещения латекса натурального каучука и раствора натрий-карбоксиметилцеллюлозы с последующим выделением смесей полимеров и использованием их для получения ВНР. Полученные ВНР обладают повышенной способностью к набуханию в различных средах, низкой степенью вымывания гидросорбционного полимера с сохранением физико-механических свойств на необходимом уровне. Результаты вторичного набухания ВНР в различных средах выше, чем при первичном набухании, что указывает на преимущество повторного использования ВНР.

Впервые разработаны двухслойные ВНР на основе резиновой смеси из хлоропренового каучука (ХПК) и резиновой смеси на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, которые обладают необходимой степенью набухания в различных средах и сохраняют физико-механические свойства до и после набухания на необходимом уровне.

Методология и методы исследования. Методология исследований заключается в анализе отечественных и зарубежных литературных источников в области создания водонепенабухающих материалов; планировании проведения предварительных и обоснованных испытаний; сравнении полученных результатов с литературными и патентными данными.

Методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (JEOL - JSM-6510); ИК-Фурье спектроскопия (IRAffinity-1S); рентгенофазовый анализ (X-Ray Diffractometer Bruker D5005); термогравиметрический анализ (STA 449 F3 Jupiter); реометрия (Monsanto MDR 2020); физико-механические методы испытаний; гравиметрический метод определения степени набухания.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования по получению наноцеллюлозы из бамбука: факторы, влияющие на процесс получения наноцеллюлозы, и характеристики полученной наноцеллюлозы.

2. Результаты модифицирования натурального каучука наноцеллюлозой методом жидкофазного совмещения и свойства резин на его основе.

3. Результаты разработки водонепенабухающих резин на основе смеси ХПК/Na-КМЦ и НК/Na-КМЦ, полученных методом твердофазного смешения.

4. Результаты разработки водонепенабухающих резин на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ, полученной методом жидкофазного совмещения. Выявленные особенности набухания разработанных ВНР в различных средах (дистиллированная вода, пластовая вода, нефть) по сравнению с ВНР, полученными методом твердофазного смешения, изменение морфологии и физико-механических свойств до и после набухания.

5. Результат создания многослойных водонепенабухающих резин с использованием комбинации хлоропренового каучука, натурального каучука и полимеров растительного происхождения. Возможность практического применения разработанных многослойных ВНР для изготовления пакеров.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается значительным количеством результатов исследований с использованием ряда современных инструментальных аналитических методов, а также с применением современных сертифицированных приборов по гостированным методикам и публикациями в ведущих рецензируемых журналах.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: Всероссийском фестивале студентов и молодёжи «Человек. Гражданин. Учёный. (ЧГУ-2022)» (Чебоксары, 2022); XII Всероссийской научной конференции с международным участием и школе молодых ученых «Химия и технология растительных веществ» (Киров, 2022); научных сессиях КНИТУ (Казань, 2021, 2023); «EBWFF 2023 - International Scientific Conference Ecological and Biological Well-Being of Flora and Fauna» (Blagoveschensk, 2023); XXXV Международной

научно-практической конференции «Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденции развития» (Петрозаводск, 2023).

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационное исследование соответствует п.1 и п.2. паспорта научной специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, в проведении экспериментальных исследований, в обработке и анализе полученных результатов, обсуждении, подготовке публикаций по теме исследования.

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

Публикации. Основные результаты выполненных исследований опубликованы в 5 статьях в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для размещения материалов диссертаций, 3 тезисах докладов в сборниках научных трудов и материалов российских и международных конференций.

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 148 страницах, содержит 60 рисунков и 30 таблиц, включает введение, 3 главы, заключение, список литературы из 185 источников, приложение.

Благодарности. Автор выражает благодарность кандидатам технических наук, доцентам кафедры «Polymers and composites» Hanoi University of Science and Technology Ле Куанг Зиен и Данг Вьет Хынг за поддержку при выполнении работы и обсуждении результатов. Автор благодарит коллектив ЦЗЛ АО «КВАРТ» за проведение опытных испытаний разработанных композиций – водонефтенабухающих резин на основе смесей натурального каучука, натрий карбоксиметилцеллюлозы и наноцеллюлозы, полученных методом жидкофазного совмещения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- БК – бутилкаучук
- БСК – бутадиен-стирольный каучук
- ВНР – водонефтенабухающая резина
- ГКК – гидрированная кремниевая кислота
- НК – натуральный каучук
- НЦ – наноцеллюлоза
- ПАА – полиакриламид
- ПААс – сшитый полиакриламид
- ПАК – полиакриловая кислота
- ПАКС – полиакриловая кислота
- ПБ – полибутадиен
- ПБА – полибутилакрилат
- ПВП – поливинилпиролон
- ПВС – поливиниловый спирт
- ПВС-п-ПБА – поливинилового спирта прививки с полибутилакрилатом
- ПВСАК – сополимер винилового спирта и акриловой кислоты
- ПВХ – поливинилхлорид
- ПГЭМА – поли-2-гидроксиэтилметакрилат
- ПИМА – сополимер изобутилен-малеинового ангидрида
- ПСЭМА – поли-2-сульфоэтил метакрилат
- ПЭГ – полиэтиленгликоль
- РС – резиновая смесь
- САП – суперабсорбирующий полимер
- САН – сополимер стирол-акрилонитрила
- СКЭП – этиленпропиленовый каучук
- СКЭПТ – тройной этилен-пропилендиеновый каучук

СКТ – силиконовый каучук

ХБК – хлорированный бутилкаучук

ХПК – хлоропреновый каучук

ХСПЭ – хлорсульфированный полиэтилен

Na-ПА – полиакрилат натрия

Na-КМЦ – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общее представление о водонефтенабухающих композиционных материалах

Смеси полимеров – это новые виды материалов, которые стали широко использоваться в последние годы. Относительная простота смешивания, низкая стоимость обработки (по сравнению с синтезом) и новые свойства являются основными преимуществами разработки комбинированных полимерных материалов [1, 2]. Одной из наиболее известных в промышленности многокомпонентных смесей является водонефтенабухающая резина.

Водонефтенабухающие резины (ВНР) – это разновидность функциональных композитов, которые получают смешением суперабсорбирующего полимера (САП) с гидрофобным каучуком и другими ингредиентами с последующей вулканизацией [3, 4]. Они сохраняют свойства обычных резин на основе каучуков, такие, как высокая эластичность, упругость и большая прочность. Более того, при поглощении воды их объем может увеличиться более чем в 1,5 раза по сравнению с первоначальным размером [5, 6]. Степень набухания и скорость набухания ВНР в основном зависит от типа каучука, свойств воды (например, водородный показатель (рН), наличие солей и др.), условий проведения эксперимента (температура, давление и продолжительность погружения в раствор), а также от конструкции образцов [7]. ВНР имеют широкий спектр применений, что делает их по-настоящему уникальными для использования в различных отраслях [8-10]. В 1960 г. исследователями из Калифорнии были предприняты первые попытки по созданию водонефтенабухающих резин [11]. Ими разработаны новые материалы, которые могут набухать в результате контакта с водой и различными жидкостями (буровой раствор, нефть и др.) и сохранять механические свойства [11, 12]. В дальнейшем водонефтенабухающие резины постепенно развивались, но не получали должного внимания. Начиная с 2008 г. в этой сфере произошел большой скачок патентной активности.

ВНР могут быть использованы в нефтяных месторождениях (например, для герметизации затрубного пространства, для изоляции между пластами), а также в горном и гражданском строительстве (например, для уплотнения, герметизации зазоров в строительных работах, в канализационных соединениях, герметизации скважин, предотвращения утечек воды из соединений труб или блоков, сохранения воздухопроницаемости в оборудовании и для изоляции открытых и закрытых скважин в подземных сооружениях) [13]. Использование ВНР позволяет обеспечить надежную и необратимую изоляцию пластов при строительстве скважин, а также значительно сократить время установки нефтескважинного оборудования. Это способствует повышению долговечности герметизации и уменьшению численности персонала. Наиболее распространенными гидрофобными каучуками, используемыми в качестве матрицы в ВНР, являются хлоропреновый каучук, а также другие каучуки: синтетический и натуральный полиизопрены, этиленпропиленовый, хлоргидриновый, силиконовый и специально вулканизированный при комнатной температуре [14-16]. Они обычно смешиваются с различными водопоглощающими материалами, известными как суперабсорбирующие полимеры для получения ВНР.

Ведущими странами в области исследований по разработке водонефтенабухающих резин являются США, Япония, Китай, Германия и Россия [17]. Одним из преимуществ применения ВНР является то, что они могут использоваться повторно. Например, при использовании их для уплотнения в холодное время года они могут поглощать влагу из окружающей среды, разбухать и заполнять промежутки. Однако в теплое время года они способны вернуться к своим первоначальным размерам и снова набухнуть в холодную погоду в следующий раз. В настоящее время многие компании (например, Rigzone, Rongwei Rubber, Hebei Kailong Guyite Rubber, Bekina Compounds, Zaoqiang Dacheng Rubber, Qinghe Xinao Rubber Seal и Martins Rubber) используют ВНР одновременно как для упругого уплотнения, так и для предотвращения утечки воды [18]. С точки зрения глобального маркетинга ВНР в настоящее время используются во всем мире. Регионы, которые в наибольшей степени применяют

ВНР, это: Африка, Азия (Центральная и Южная и Средний Восток), Европа, Северная и Латинская Америка

Недавно компания Tendeка [19] разработала специальный укрепляющий компонент для значительного улучшения характеристик ВНР при их работе в водных солевых растворах при низких температурах. Оптимизировав условия теста на набухание, они успешно охарактеризовали ВНР для изоляции более 10000 трещин. Аналогичным образом компания Halliburton [20] в настоящее время использует ВНР, которые могут набухать в нефти и в технической или пластовой воде. Их применение осуществляется путем присоединения ВНР к нефтепромысловым трубам с металлическими защитными кольцами. Они также могут использоваться для изоляции нежелательных зон, что обеспечивает значительное снижение обводненности с 25% до 0,3% [21]. В скважинах с тяжелой нефтью может быть установлен пакер, абсорбирующий пар для нагрева пласта, что приводит к течению нефти. Пакер представляет собой специальное устройство, которое крепится на стволе скважины для разобщения отдельных зон ствола скважины [22] и обеспечения герметизации отдельных зон скважин (нефтяных, газовых, водяных, геологоразведочных) от воздействия окружающей среды. Высокотемпературный водонефтенабухающий пакер в настоящее время имеет верхний рабочий предел 302 °С [23]. Наиболее распространенные типы эластомеров, которые использовались в этой области, включают хлоропреновый каучук, акриловый каучук, натуральный каучук, сополимер фторуглерода (FKM/FPM) [24].

Преимуществами использования набухающих пакеров являются: самовосстановление герметизирующих свойств в результате набухания, надежное и необратимое разобщение пластов в скважинах [25], отсутствие движущихся частей в конструкции позволяет сократить время при установке пакера на месте эксплуатации [26], отсутствие проведения специального спускного инструмента и специальных операций приводит к снижению вероятности отказов и к долговечности уплотнения. На рис.1.1 приведена схема набухания водонефтенабухающих пакеров в скважине [26].

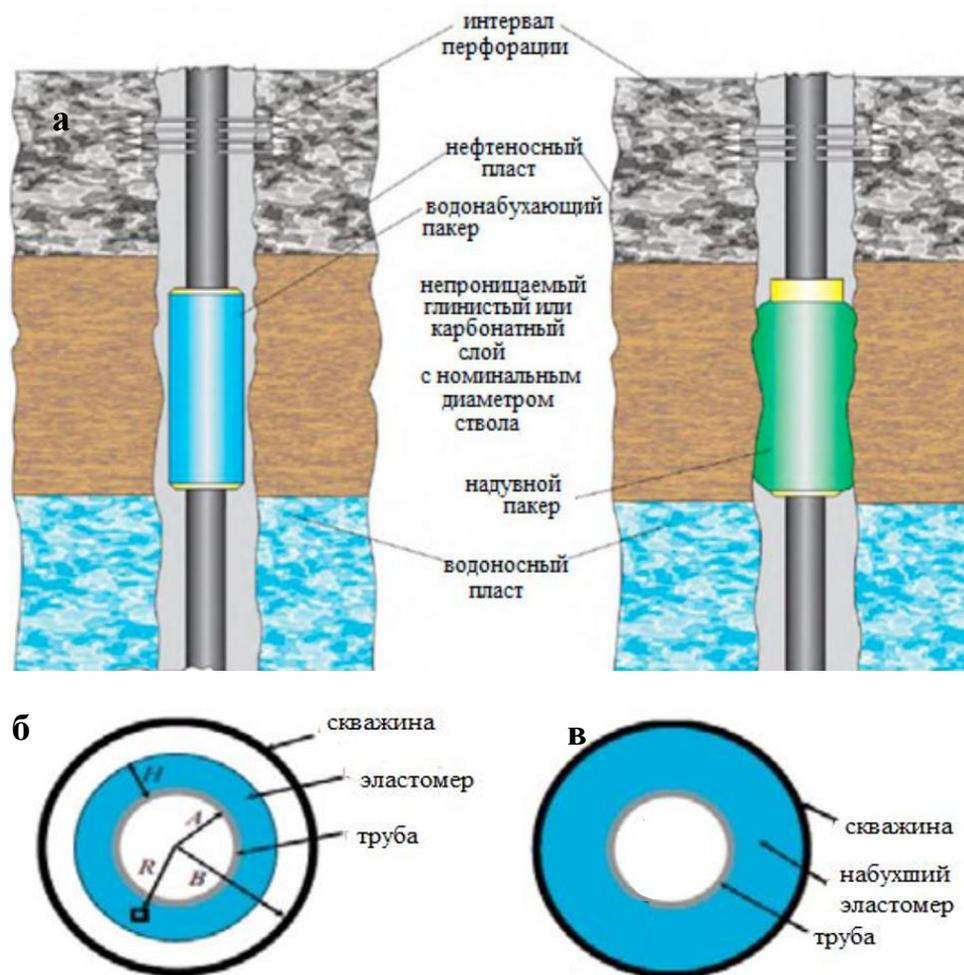


Рисунок 1.1 – Применение водонефтенабухающих пакеров в скважине: а - Схема установки пакера в скважине [26]; б - пакер в сухом состоянии, диаметр меньше диаметра скважины; в - в набухом состоянии, пакер герметизации зазора между трубой и стенкой скважины

Набухающий пакер работает по следующему принципу. Труба с пакером опускается на необходимую глубину в скважину, пакерное оборудование вводится в эксплуатацию в области с высокой проницаемостью, имеющей высокой дебит нефти. После извлечения нефти из высокопроницаемых пластов происходит обводнение скважины, в результате уменьшается качество нефти (получается нефть с высоким содержанием воды). Пакер при контакте со скважинными флюидами постепенно набухает и увеличивается в объеме, процесс происходит до соприкосновения со стенкой скважины. В результате

обеспечивается изоляция области с высокой проницаемостью и улучшается качество нефти.

Основная проблема заключается в том, что гидрофильные суперпоглощающие полимеры, входящие в состав ВНР, не могут хорошо диспергироваться в гидрофобной резине, поэтому они легко могут выделяться из резиновой матрицы, что может приводить к уменьшению способности набухания, ухудшению механических свойств, уменьшению длительности эксплуатации и невозможности повторного использования. Эти проблемы привели к целому ряду исследований по разработке ВНР с более высокой степенью распределения САП в резине для применения их в качестве герметизирующих составов.

Несовместимость между каучуком и САП может быть уменьшена с помощью модификатора. При использовании компатибилизатора и нейтрализатора значительно улучшается диспергирование гидрофильной фазы в гидрофобной непрерывной фазе [26], следовательно, степень вымывания суперводопоглощающего полимера из резиновой матрицы резко снижается. Для регулирования скорости процесса набухания можно использовать покрытия и различные задерживающие диффузионные препятствия [27]. Основными направлениями по улучшению механических свойств ВНР являются введение либо гиперразветвленного полимера в виде гидрогеля полиакриловой кислоты, либо нановолокон с электроспиннингом [28]. Считается, что непрерывные нановолокна с двойной нано-макроприродой создают водные каналы между САП и повышают механическую прочность. электроспиннинг различных матов из суперабсорбирующих нановолокон

1.2 Каучуки для изготовления водонефтенбухающих резин

Свойства ВНР зависят от природы каучука, виды используемых суперпоглощающих полимеров, системы вулканизации и также наличия компатибилизатора или нейтрализатора. Все синтетические и природные каучуки представляют собой хорошо известный класс гидрофобных полимеров. Общими

характеристиками каучуков являются эластичность, водонепроницаемость и электроизоляционные свойства. В ВНР каучук играет роль дисперсионной среды для распределения суперпоглощающих полимеров в полимерной матрице, обеспечения физико-механических свойств ВНР до и после набухания благодаря своим свойствам, таким, как высокая прочность, эластичность, эффективное сопротивление старению и высокое относительное удлинение [29]. При использовании ВНР на основе каучуков общего назначения на скважинах под действием углеводородных сред они сильно набухают и теряют физико-механические свойства. Особенно при повышении температуры или воздействии более легких многофазных флюидов (нефть-газ-вода) эти процессы ускоряются. Способность каучуков сопротивляться набуханию в углеводородных средах представлена в таблице 1.1 [30].

Таблица 1.1 – Способность каучуков к сопротивлению набухания в углеводородных средах [30]

Наименование каучуков	Группа
Фторкаучук	1
Поливинилхлорид, эпихлоргидриновый каучук	2
Этиленакрилатный каучук	3
Силиконовый каучук	4
Хлоропреновый каучук	5
Натуральный каучук, бутилкаучук, бутадиен-стирольный каучук, этиленпропилендиеновый каучук	6

По этим данным фторкаучук обладает самой хорошей способностью по сопротивлению набуханию в углеводородных средах, а натуральный каучук, бутилкаучук, бутадиен-стирольный каучук, этиленпропилендиеновый каучук – самой низкой.

ВНР применяются в различных областях промышленности и в каждой из них существуют определенные требования к ним. Для нефтяных месторождений, а также для горнодобывающей промышленности и гражданского строительства

требуются ВНР, поглощающие воду и многофазные флюиды «нефть-газ-вода» одновременно.

Требования для водонефтенабухающих пакеров следующие:

- высокие упруго-прочностные свойства;
- минимальное набухание в первые двое суток, которое необходимо для установки пакера на место эксплуатации, с достижением максимальной степени набухания в течение 10 суток для полной герметизации зазора;
- низкая степень вымывания гидрофильного компонента;
- равномерное набухание по всему объему при контакте с углеводородной средой;
- обеспечение герметизации при высоких температурах и давлениях (до 90-125 °С и 75 МПа) [31].

Для получения ВНР с желаемыми свойствами необходимо выбрать каучук, гидрофильные компоненты, вулканизирующую систему, армирующие наполнители, нейтрализаторы, компатибилизаторы, а также подходящие способы изготовления материала для каждого типа каучука. В табл. 1.2 приведены некоторые примеры пар каучуков и суперпоглощающих полимеров для получения ВНР и способы их изготовления. Из приведенной таблицы 1.2 видно, что различные типы каучуков могут использоваться для изготовления ВНР. У каждого типа каучука есть свои преимущества, поэтому в зависимости от условий эксплуатации необходимо учитывать степень набухания и механические характеристики ВНР, чтобы определить, какой тип каучука использовать для их получения.

Для разработки ВНР, которые будут эксплуатироваться при высокой температуре в течение длительного времени, целесообразнее выбрать хлорбутилкаучук, этиленпропиленовый каучук, бутадиен-стирольный каучук, хлорированный полиэтилен, силиконовый каучук, фторсиликоновый каучук в качестве гидрофобного компонента. Однако большинство коммерческих каучуков, таких, как этиленпропилендиеновый каучук, бутилкаучук, бутадиен-стирольный каучук, натуральный каучук при использовании для разработки ВНР

обеспечивают хорошее набухание в нефти, но их механические свойства значительно падают. Создание ВНР, обладающих хорошей способностью к набуханию в воде и нефти, а также достаточно хорошими физико-механическими свойствами после набухания, является актуальной проблемой.

Таблица 1.2 – Некоторые примеры пар каучуков и суперпоглощающих полимеров для получения ВНР и способы их изготовления [32]

Каучук	Суперпоглощающий полимер	Способы изготовления
Этиленпропиленовый каучук (СКЭПТ)	Этиленвинилацетат-тройной сополимер метакрилата (ПЭВАМА)	Смешение
СКЭПТ	полиакриловая кислота (ПАК)	Смешение
Бутадиен-стирольный каучук (БСК)	ПЭВАМА, сшитая полиакриловая кислота (ПАКС)	Смешение
БСК	Полиакриламид (ПАА)	Смешение
Натуральный каучук (НК)	Сополимер изобутилена с малеиновым ангидридом (ПИМА)	Смешение
Полибутадиен (ПБ), бутилкаучук (БК), СКЭПТ	Гидрированная кремниевая кислота (ГКК)	Смешение
Хлорированный полиэтилен (ХПЭ)	ПИМА	Смешение
ПБ, СКЭПТ, БСК, ХПЭ	ПИМА, ГКК	Смешение
НК	ПАК	Смешение
ПБ	Бентонит, ГКК	Смешение
БСК, СКЭПТ	ПИМА, ГКК	Смешение
Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), БСК, НК,	сшитая полиакриловая кислота (ПАКС)	Смешение
БК+ ПБ, НК, СКЭПТ, ПБ	ГКК, бентонит	Смешение
СКЭП, БСК	ПВСАК	Смешение
БСК, ХПЭ, ПБ	ПАК, ПИМА	Смешение
ХПЭ, БСК, СКЭПТ, НК, ХСПЭ	сополимер стирола и акрилонитрила (САН), полиэтиленгликоль (ПЭГ), ПЭВАМА, ПАК	Смешение
Силоксановый каучук (СКТ), БСК	ПАК, ПИМА	Смешение
СКТ	поли-2-гидроксиэтилметакрилат (ПГЭМА), поливинилпирролидон (ПВП)	Прививка
БК	поли-2-сульфоэтил метакрилат (ПСЭМА)	Прививка
ХПЭ	сополимер полиакриловой кислоты и полиакриламида (ПАКПАА)	Смешение
НК	ПАК	Прививка
хлоропреновый каучук (ХПК)	ПАКС	Смешение
НК, СКЭПТ, хлорированный бутилкаучук (ХБК)	сшитый полиакриламид (ПААс)	Смешение
СКЭПТ	ПАК	Смешение
ХПК	ПЭГ	Прививка

1.3 Суперабсорбирующие полимеры, используемые для получения водонефтенабухающих резин

САП представляют собой полимерные электролиты, содержащие гидрофильную группу, и имеют пространственно сшитую структуру [33]. САП обладают водопоглощающей способностью от 100 до 2000 г/г; поглощённая вода трудно удаляется из них даже под давлением, поскольку молекулы воды прочно удерживаются в пространственной сетке матрицы благодаря водородной связи [34]. Первый коммерческий САП был получен в 1970г. путем щелочного гидролиза сополимера «крахмал-ПАН» [34]. Благодаря своим превосходным характеристикам суперабсорбирующие полимеры находят применение в различных областях. В начале 1980-х годов они были произведены в США и Японии в качестве гигиенических продуктов. В настоящее время САП используются в здравоохранении (например, при контролируемой доставке лекарств), в сельском хозяйстве и садоводстве для сохранения воды в почве и ее кондиционировании [35]. Форма частиц САП (гранула, волокно, пленка и т. д.) должна, в основном, сохраняться после поглощения воды, то есть прочность набухшего геля должна быть достаточно высокой, чтобы предотвратить разрыхление, помутнение или слизистое состояние. Это основная практическая особенность, которая отличает САП от других гидрогелей. В отличие от традиционных водопоглощающих материалов (таких как бумажные салфетки, пенополиуретаны, целлюлоза, силикагель) САП нерастворимы в воде и органических растворителях и могут удерживать воду под давлением. В таблице 1.3 приведена водопоглощающая способность некоторых распространенных абсорбирующих материалов [36] и типичных образцов коммерческих САП.

Как гидрогели САП могут быть классифицированы на основе различных аспектов. В зависимости от наличия или отсутствия электрического заряда, расположенного в сшитых цепях, САП могут быть разделены на четыре группы [37]:

1 – неионные;

2 – ионные (в том числе анионные и катионные);

3 – амфотерные электролиты (амфолитные), содержащие как кислотные, так и основные группы;

4 – цвиттер-ионные (полибетаины), содержащие как анионные, так и катионные группы в каждом структурном повторяющемся звене.

Таблица 1.3 – Водопоглощение некоторыми распространенными абсорбирующими материалами [36] и типичными коммерческими образцами САП

Абсорбирующий материал	Водопоглощение (мас. %)
Фильтровальная бумага (Whatman®)	180
Салфетка для лица	400
Мягкая полиуретановая губка	1050
Мука из древесной массы	1200
Хлопковый шарик	1890
Супераб А-200	20200

Большинство коммерческих гидрогелей САП являются анионными. САП также классифицируют по типу мономерной единицы в химической структуре [37]:

(а) сшитые полиакрилаты и полиакриламиды;

(б) гидролизованная целлюлоза-полиакрилонитрил (ПАН) или крахмал-ПАН – это привитые сополимеры;

(в) сшитые сополимеры малеинового ангидрида.

САП часто делят на два основных класса: синтетические (на основе нефтехимии) и натуральные. САП на природной основе обычно получают привитой сополимеризацией виниловых мономеров на полисахариды. В промышленности для получения САП чаще всего используют акриловые мономеры (акриловую кислоту (АА) и ее натриевые или калиевые соли, акриламид (АМ)) [38].

Сырьем для изготовления САП являются: крахмал (привитой, карбоксиметилированный и т.д.), целлюлоза (карбоксиметилированная, привитая и т.д.) и синтетические полимеры (полиакриламид, поливиниловый спирт, сополимеры акрилата с винилацетатом [39] и т.д.). В модифицированных САП на природной основе (гибридные суперабсорбенты) в качестве модифицирующего субстрата также используются магистральные биополимеры, такие как целлюлоза, крахмал, хитозан, желатин и некоторые их возможные производные, например, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Двухфункциональное соединение N, N'-метилден-бисакриламид чаще всего применяется в качестве водорастворимого сшивающего агента [39, 40].

На рис. 1.2 приведены два основных метода получения водонефтенбухающей полимерной сетки: одновременная полимеризация и структурирование с помощью поливинилового сшивающего агента и структурирование водорастворимого форполимера с помощью полифункционального сшивающего агента [41].

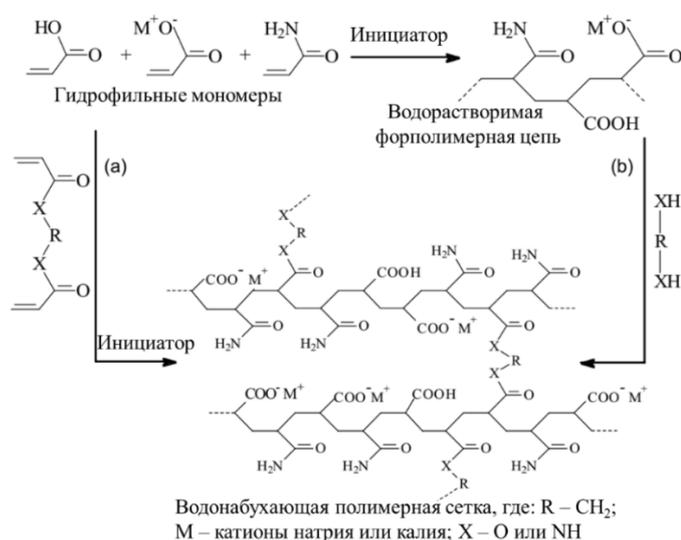


Рисунок 1.2 – Химическая структура реагентов и общие пути получения водонефтенбухающей полимерной сетки: (а) одновременная полимеризация и структурирование с помощью поливинилового сшивающего агента, (б) структурирование водорастворимого форполимера с помощью полифункционального сшивающего агента

САП обладают следующими функциональными свойствами:

- поглощающей способностью в физиологическом растворе;
- скоростью поглощения;
- поглощающей способностью под нагрузкой;
- прочностью и стабильностью в условиях набухания и при хранении;
- биоразлагаемостью после деградации;
- рН-нейтральностью после набухания в воде;
- фотостабильностью;
- возможностью повторного поглощения в различных жидкостях.

Варьирование различных параметров синтеза позволяет влиять на свойства акрилового САП (табл. 1.4) [42]. Многие исследователи изучали влияние препаративных переменных реакции на характеристики САП. Кроме того, в последние годы ученые уделяют особое внимание на композиты САП и нанокompозиты [43] для улучшения, в частности, механических и термических свойств гидрогелей.

Таблица 1.4 – Влияние основных параметров синтеза на свойства материала САП [42]

Изменение параметров синтеза	Поглощающая способность	Скорость поглощения	Сила набухшего геля	Растворимая фракция
Увеличение концентрации сшивателя	-	-	+	-
Увеличение концентрации инициатора	+	-	-	+
Увеличение концентрации мономера	-	+	-	+
Увеличение температуры реакции	+	-	-	+
Увеличение пористости частиц	+	+	-	-+
Поверхностное сшивание	-	-+	+	-+

Примечание: + увеличение; - уменьшение; -+ варьируется в зависимости от используемых реагентов или методов

В [43] приведены результаты исследований зависимости набухания привитых сополимеров от молекулярных масс и степени прививки. Показано, что при уменьшении количества привитых цепей полиакрилонитрила (ПАН) к крахмалу и увеличении их средней молекулярной массы набухание сополимера будет значительно усиливаться. В аналогичной работе [44] сообщается, что введение таких сомономеров, как винилсульфоновая кислота, акриловая кислота, метилакрилат, метилметакрилат и стирол в качестве третьего компонента еще больше приводит к увеличению водопоглощения полученного тройного сополимера ПАН-крахмал.

В зависимости от эксплуатационных требований САП должен иметь способность возвращать поглощенную жидкость или удерживать ее на заданном уровне (например, при использовании в сельском хозяйстве или для гигиенических применений).

Очевидно, что невозможно, чтобы образец САП одновременно выполнял все вышеупомянутые требуемые функции. Фактически достижение максимального уровня некоторых функций приведет к неэффективности остальных. Поэтому на практике переменные параметры реакции при производстве должны быть оптимизированы таким образом, чтобы был достигнут соответствующий баланс между свойствами.

Например, гигиенический САП должен обладать самой высокой скоростью абсорбции, самым низким повторным смачиванием и самым низким содержанием остаточного мономера. Для сельскохозяйственного применения САП скорость поглощения не является главной характеристикой, он должен иметь более высокую поглощающую способность под нагрузкой и самую низкую чувствительность к соленым жидкостям. Водонефтенабухающие резины, содержащие САП, должны обладать ограниченным набуханием в первые 48 часов, необходимым для установки пакера, максимальной степенью набухания в течение 10 суток, равномерным набуханием по всему объему без вымывания САП при контакте с углеводородной средой, обеспечением работоспособности при высоких температурах и давлениях.

Рисунок 1.3 иллюстрирует типичный образец САП в сухом и набухшем состояниях. Поглощающая способность (способность САП поглощать воду), скорость поглощения (скорость переноса массы/объема на границе раздела между водой и САП) и прочность набухшего геля являются тремя основными функциональными характеристиками САП [45]. Однако в набухшем состоянии механические свойства САП относительно слабые. Манипулированием структуры гидрогелей можно улучшить механические, термические и физические свойства САП путем увеличения плотности сшивки или обработки их поверхности и совмещения САП с подходящими полимерами.

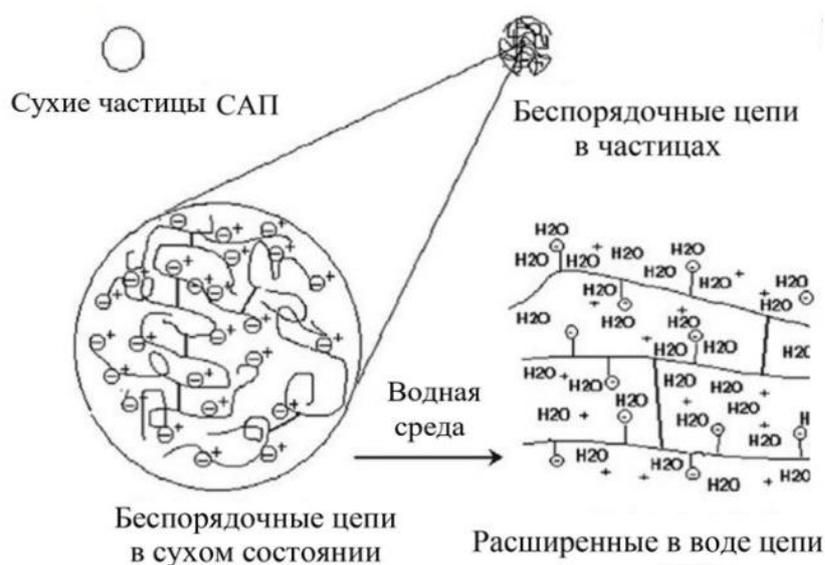


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение цепей САП до и после набухания [45]

Наибольшее практическое применение в качестве САП находит полиакрилат натрия, полученный частичной нейтрализацией полиакриловой кислоты гидроксидом натрия. Когда полимер вступает в контакт с водой, концентрация воды вне полимера выше, чем концентрация внутри него, что приводит к втягиванию молекул воды в сетку за счет осмотического давления. Из-за поперечных связей между макромолекулами полимерные цепи не могут распрямиться, и в результате частицы расширяются в объеме. Это расширение

продолжается до тех пор, пока концентрация воды не станет равной внутри и снаружи полимера.

В паспорте безопасности материал, произведенный из суперабсорбента САП, называется «Безопасный и нетоксичный материал» [46]. Обычно САП нейтральны и инертны, они умеренно биodeградируют в почве под действием ионных и микробных сред, превращаются в воду, диоксид углерода и органическое вещество [47]. Следовательно, САП не загрязняют почву и окружающую среду и не проявляют системную токсичность.

В последние десятилетия САП были предметом большого количества исследований в качестве набухающего полимера при производстве пакеров [48]. Благодаря наличию трехмерной сетки САП могут поглощать и удерживать большое количество воды, увеличиться в объеме в несколько раз и не растворяться в воде. Несмотря на хорошую способность поглощения, САП не обладают достаточной прочностью геля для определенных применений. Резина обладает хорошей упругостью, эластичностью и стабильностью, но не набухает в воде. Таким образом, путем смешения САП и резиной смеси с оптимизированным соотношением был выведен новый материал, известный как ВНР. ВНР обладают как водопоглощением, так и стабильностью широко использоваться в промышленности для герметизации [49, 50]. Одним из самых распространенных САП для производства ВНР являются сшитые формы полиакрилатов (полиакриловой кислоты, полиакрилата натрия, полиакриламида), поливиниловый спирт, полиэтиленоксид, крахмал-акрилатный сополимер, карбоксиметилцеллюлоза и многие другие полимеры [51, 52].

1.4 Принципы работы водонефтенабухающих композиционных материалов

Диффузия и осмос являются основными процессами, описывающими набухание при поглощении различных жидкостей [53]. Природа эластомера, тип жидкости, в которую он погружен, и присутствие различных ингредиентов в составе резиновой смеси - все это влияет на преобладание одного из

перечисленных процессов. Процессом осмоса в ВНР является процесс поглощения воды и водных растворов различной минерализации резиновой матрицей. В процессе осмоса жидкость поглощается через полупроницаемую мембрану из раствора с более низкой концентрацией растворенного вещества в раствор с большей концентрацией [54]. Для ВНР гидрофильный набухающий компонент представляет собой раствор с меньшей концентрацией ионов, а среда, в которой находится ВНР, представляет собой раствор с большей концентрацией растворенного вещества; эластомер в этих ситуациях является полупроницаемой мембраной. В результате поглощение жидкой среды набухающим реагентом приводит к увеличению размеров. Данный вид набухания является ограниченным, набухание приводит к образованию набухшего полимера, называемого студнем. В этом случае студень представляет собой взаимосвязанную пространственную сетку макромолекул эластомеров, заполненную молекулами воды [55].

Диффузия - это процесс поглощения нефти и других подобных жидкостей в неполярном каучуке. За счет этого неполярные молекулы нефтепродуктов проникают в резиновую матрицу неполярного каучука и приводят к увеличению объема материала. На этом явлении основана разработка водонефтенабухающих пакеров. Процесс диффузии состоит из 3-х стадий (рис. 1.4) [56]:

- 1) сначала на поверхности материала происходит постепенное поглощение скважинных флюидов;
- 2) за счет заполнения пор и свободного объема в резине происходит проникновение растворителя в полимер, а затем - диффузия молекул растворителя между макромолекулами полимера;
- 3) расширение структуры полимера, так как растворитель, заполнивший поры, проникает в сетку полимерных цепей, обеспечивающих увеличение в объёме.

ВНР может набухать в трех измерениях, а скорость и степень набухания пропорциональны площади контактной поверхности. Как правило, имеются два основных механизма набухания полимера – это движущая сила растворителя в

полимерной сетке и сопротивление расширению полимерной сетки. В термодинамической системе в сбалансированном состоянии эти две силы должны быть равны [57].

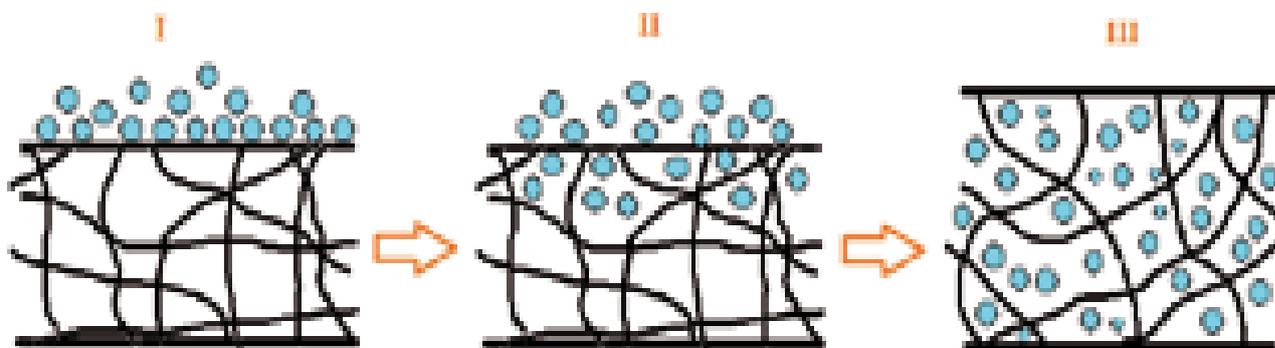


Рисунок 1.4 – Поглощение углеводородных флюидов эластомером в процессе диффузии [56]

В ВНР частицы САП взаимодействуют с молекулами воды посредством водородной связи, которая является одной из основных движущих сил для цепей, поглощающих молекулы воды. Вода втягивается в резиновую сетку за счет поглощения САП, однако из-за сшивки цепей эластомера развивается сопротивление расширению, что приводит к ограничению диспергирования воды и абсорбционной способности САП. Это энергетическое неравенство проявляется в стремлении достичь баланса энергии путем создания диффузионного градиента между эластомером и окружающей его жидкостью, что приводит к равновесию [58, 59]. На рис. 1.5 показан схематический чертеж механизма набухания воды в ВНР [60]. Вода проникает в эластомерную матрицу на начальном этапе, после чего гидрофильный ингредиент САП начинает поглощать воду и увеличиваться в размерах. На следующем этапе частицы САП (кружочки) внутри сшитых цепей резин ускоряют проникновение воды в резиновую матрицу и с течением времени становятся все больше и больше. Перед поглощением воды полимерные цепи располагаются близко друг к другу, образуя сетчатую структуру (рис. 1.5а). Водопоглощение является низким, когда полимерная цепь начинает вступать в контакт с водой, которая проникает в набухающие компоненты за счет

капиллярного действия и диффузии [61]. Затем ионизационная группа цепи ионизируется в воде, отрицательный ион остается прикрепленным к полимерной цепи, а катион удаляется (рис. 1.6). При дальнейшей ионизации увеличение электростатического отталкивания между ионами расширяет сетку полимера (рис. 1.5б). Между тем, из-за требований электрической нейтральности, удаляемый катион не может диффундировать во внешний растворитель, и это приводит к увеличению концентрации катионов и разницы между внутренним и внешним осмотическим давлением.

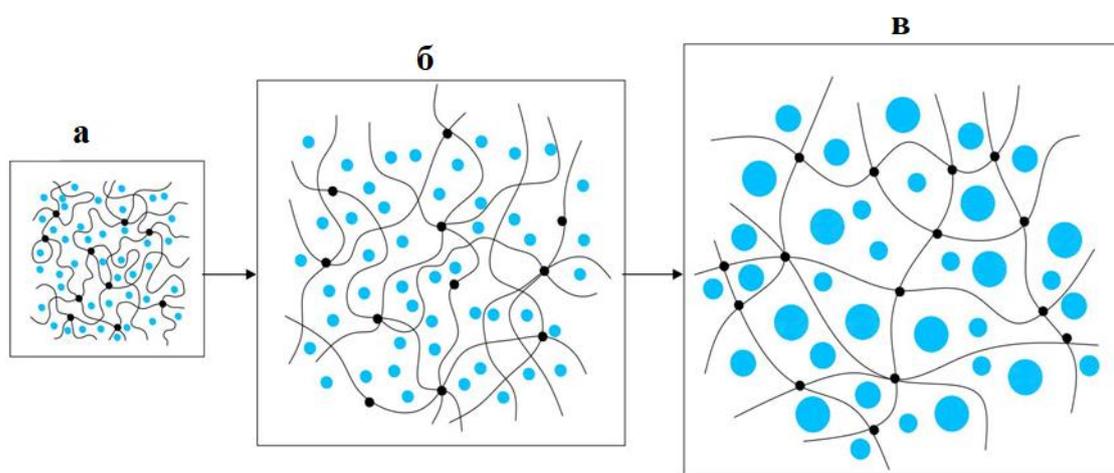


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение механизма набухания ВНР: (а) - частицы САП (кружочки) между сшитыми цепями каучуков; (б) - молекулы воды проникают в цепи, вызывая увеличение объема САП; (в) - сетка ВНР с большим расширением [60]

Вода будет продолжать проникать в САП до того момента, пока разница в осмотическом давлении не приблизится к нулю [62]. Вода в набухающих полимерах является растворителем, которая может находиться в двух основных состояниях: свободная – капиллярная вода и связанная – гидратационная вода. Количество связанной воды определяется гидрофильностью набухающего полимера. На рис. 1.6 показана ионная сетка САП [63]. Электростатическое отталкивание постепенно исчезает, и баланс всасывания воды достигается по всему материалу.

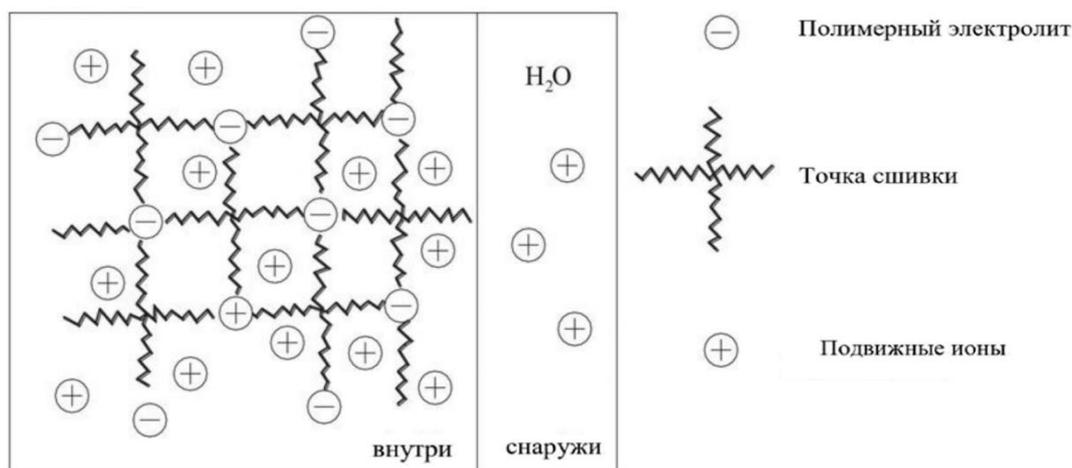


Рисунок 1.6 – Ионная сетка САП после воздействия воды [63]

При введении САП в резиновую матрицу степень и скорость набухания каучука увеличиваются. Однако длительный контакт с водой приводит к тому, что САП переходит из резины в воду, поэтому в конечном итоге теряется способность к набуханию, снижается прочность и загрязняется вода [64]. Явление вымывания может быть вызвано высоким межфазным натяжением между фазами несмешивающихся полимерных смесей, что приводит к грубой и нестабильной морфологии ВНР, узкой границе раздела и плохим физическим и химическим взаимодействиям между фазовыми границами. Количество САП, добавленного в резиновую матрицу, может заметно повлиять на прочность конечного продукта. Таким образом, чтобы предотвратить снижение прочности продукта, требуется больше поперечных связей в эластомере, но, с другой стороны, более высокая плотность поперечных связей делает ВНР более жесткой и менее набухаемой [65]. Поэтому очень важно найти правильный баланс между резиновой смесью и САП, чтобы продукт обладал превосходными водопоглощающими свойствами, а также желаемыми механическими характеристиками.

Натакеуема [66] использовал дифференциальную сканирующую калориметрию и спектроскопию ядерного магнитного резонанса для анализа состояния комбинации воды в геле САП, что иллюстрируется на рис. 1.7. Результаты показали, что существует три состояния воды: незамерзшая вода, замерзшая вода и свободная вода. Согласно теории термодинамики Флори-

Хаггинса, когда разница между нормированным химическим потенциалом (ΔU_0) меньше нуля, вода будет проникать в САП до достижения состояния равновесия. Противоположный эффект возникает, если ΔU_0 ограничен определенным отрицательным значением, то есть расширение набухания воды в САП будет ограничено. Этот противоположный эффект в основном относится к ковалентным связям или ионным связям [67].

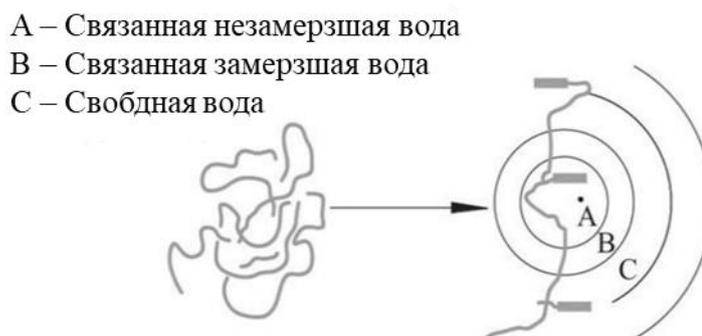


Рисунок 1.7 – Структурная модель воды вокруг гидрофильных групп САП [66]

Коэффициент поглощения связан с размером межузловых цепей сетки и параметрами взаимодействия этих цепей сетки с растворителем. Эти два фактора определяют водопоглощающую способность. Но сетки САП, ограниченные сеткой резины, снижают коэффициент поглощения ВНР. Движущая сила водопоглощения связана не только с взаимодействием полимера и растворителя, но она также зависит от распределения САП в полимерной матрице [68].

Для объяснения принципа водопоглощения САП используют термодинамическую теорию в процессе гелеобразования, предложенную Флори [69], и динамическую теорию водопоглощения, предложенную Омидиан [69]. Теория набухания воды в полимере [70] подходит для САП, что можно выразить следующим уравнением (1.1)

$$Q^{\frac{5}{3}} = \frac{\left[\left(\frac{i}{2V_u S^2} \right)^2 + \frac{\frac{1}{2} - X_1}{V_1} \right]}{\frac{V_e}{V_0}} \quad 1.1$$

где Q – равновесный коэффициент набухания, S – ионная сила растворителя, X_1 – параметр взаимодействия, V_1 – удельный объем полимера, V_e – объем сшивающего мономера, V_0 – общий объем мономера, v_e/V_0 – плотность сшивки, V_u – молярный объем мономера и i – электрическая плотность.

Это уравнение определяет связь между способностью к набуханию в воде и степенью сшивки, ионной силой вне электролита, а также сродством смолы и воды.

Другая теория также может описывать диффузию воды в САП [71]. Вода диффундирует в САП, полимерные цепи, являющиеся абсорбентом воды, расширяются и отделяются друг от друга. Коэффициент поглощения воды зависит от скорости диффузии воды внутрь САП и расширения полимерных цепей под воздействием воды. Этот процесс диффузионного набухания может быть описан моделью Фойгта, которая является теорией вязкоупругости полимера и может количественно определять резко отличающуюся скорость перехода во время процесса диффузионного набухания от начальной высокой скорости до медленной скорости в конце процесса набухания. Модель Фойгта может быть выражена следующим уравнением (1.2):

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{(t_0 - t)}{\tau_0} \right] \right\} \quad 1.2$$

где $\varepsilon(t)$ – скорость поглощения воды в момент времени t , σ_0 – начальное напряжение в модели Фойгта, E – модуль упругости пружины в модели Фойгта, σ_0/E – сопротивление в процессе водопоглощения, τ_0 – сопротивление проникновению воды, t_0 – начальный момент времени.

Основные факторы, влияющие на процесс набухания ВНР [72, 73]:

1. температура: на первом этапе процесс набухания сопровождается выделением теплоты, поэтому повышение температуры приводит к уменьшению степени набухания и растворимости резины. На втором этапе процесс набухания является эндотермическим, следовательно, повышение температуры приводит к увеличению набухания;

2. характеристики полярности растворителя и ВНР: когда полярность ВНР близка к полярности растворителя, то ВНР обладает хорошим набуханием. Полимер имеет сродство с растворителем при растворении и набухании, поэтому большая часть растворителя «связывается» в гидратные оболочки;

3. характеристики наполнителя: введение наполнителя в резиновую смесь оказывает влияние на гидрофильность ВНР;

4. плотность поперечных связей (степень сшивки): это свойство зависит от выбранных вулканизирующих систем. Чем больше плотность поперечных связей, тем меньше пространство в резиновой матрице для действия САП, что приводит к уменьшению набухания. Это значит, что САП увеличивается в объеме в пространстве между сшивками, затем происходит обмен ионами между резиновой композицией и средой, и начинается процесс вымывания;

5. наибольшее набухание ВНР достигается тогда, когда значение рН равно 7. Чем меньше (или больше) значение рН в водном растворе по сравнению с рН =7, тем меньше степень набухания ВНР. Когда коэффициент набухания САП невысокий, то перемещение воды от одной частицы САП к другой затруднено, поскольку они отделены друг от друга.

1.5 Методы производства водонефтенабухающих композиционных материалов

С морфологической точки зрения общий подход к получению ВНР основан на следующей очень простой идее: создание материала, в котором полярные домены, способные притягивать воду, были бы диспергированы в самой резиновой матрице (рис. 1.8) [74]. Механизм набухания полимерных композиций заключается в постоянном проникновении молекул жидкости в набухающую резину посредством таких физических эффектов, как диффузия, капиллярная и поверхностная адсорбция. Когда сопротивление деформации и разница осмотического давления достигают равновесия, тогда водопоглощающая

набухающая резина сохраняет относительно стабильный эффект водонепроницаемости и закупорки течи [75].

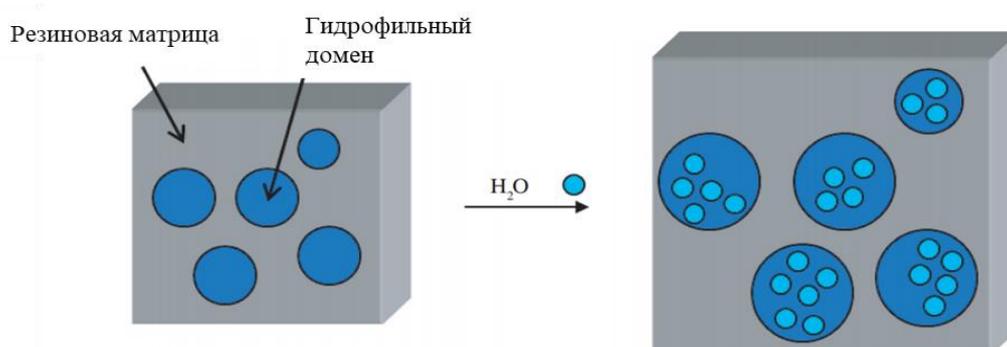


Рисунок 1.8 – Схематическое представление морфологии ВНР при водопоглощении [74]

Свойства ВНР зависят от двух структурных параметров: достаточного межфазного натяжения, чтобы создать небольшую фазу для равномерного распределения ингредиентов, и сильной адгезии на границе раздела фаз для ассимиляции напряжений и деформаций без какого-либо нарушения установленной морфологии [76, 77]. Эти критерии могут быть выполнены различными применимыми способами, такими как увеличение межфазной поверхности путем изменения одной или двух фаз или изменения параметров смешения для эффективной передачи приложенного напряжения между фазами [78]. В течение последних десятилетий успешно применялись методы смешения для формирования однородных ВНР. Основываясь на областях применения ВНР, их стоимости и условий окружающей среды для эксплуатации этих видов композитов, метод получения ВНР должен быть выбран правильно. Например, для натурального каучука из-за необходимости высокой скорости сдвига при смешении ингредиентов наиболее распространенным является использование двухвалковой мельницы. А для силиконовых каучуков более предпочтительным является литье или применение резиносмесителя [79]. Методы производства ВНР могут быть сгруппированы на два основных: физические и химические.

1.5.1 Физические методы производства водонефтенабухающих резин

Механическое диспергирование является одним из наиболее распространенных способов приготовления ВНР. Для смешения используются смесители периодического действия: резиносмесители и двухвалковые экструдеры. Смешивание в экструдере при непрерывном перемешивании является распространенным методом диспергирования САП (порошка или смолы) в каучуке. Вулканизирующий агент и ускоритель вулканизации вводятся в процессе смешения, а также могут быть добавлены и другие ингредиенты, такие, как наполнитель, пластификатор, антиоксидант или красители. Как и в обычном способе, резиновую смесь затем нагревают до температуры, при которой происходит вулканизация, и подвергают горячему прессованию в различных формах, в зависимости от предполагаемого применения ВНР [80, 81].

1.5.2 Химические методы производства водонефтенабухающих резин

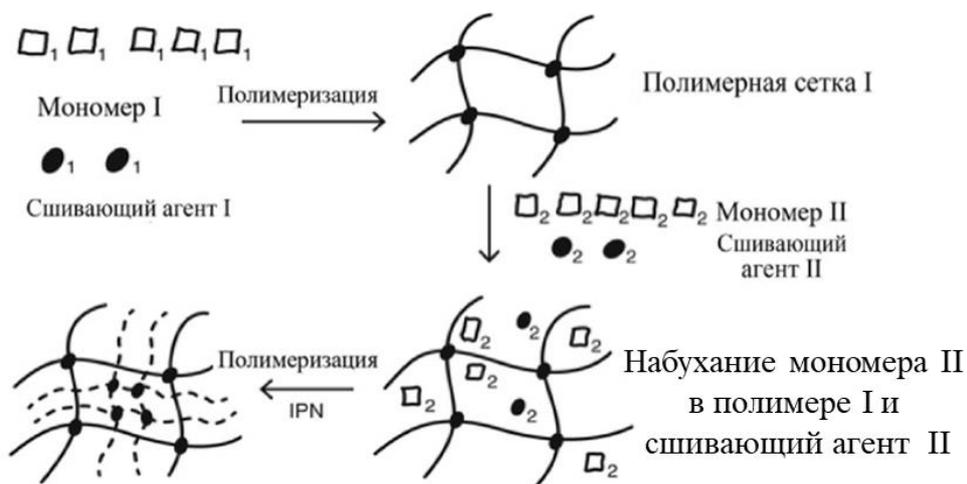
Без помощи химических веществ физические методы не могут обеспечить достаточную адгезию между ингредиентами из-за заметных различий в полярности между каучуком и САП. Эту проблему можно решить путем химического взаимодействия. Использование химических модификаций, таких, как технология взаимопроникающей полимерной сетки (IPN) и прививка были признаны эффективными для улучшения свойств конечной ВНР.

1.5.2.1 Технология взаимопроникающей полимерной сетки (IPN)

IPN определяется как комбинация двух или более сеток, образующих полимерные композиты, причем, по меньшей мере, один из полимеров полимеризуется и/или сшивается в присутствии другого полимера. Сетки проникают друг в друга без каких-либо химических связей. При синтезе IPN

обычно используются два метода сшивки: последовательный и одновременный, как показано на рисунке 1.9 [82].

а. Последовательный метод



б. Одновременный метод



Рисунок 1.9 – Два метода синтеза взаимопроникающих полимерных сеток:

(а) - последовательный и (б) - одновременный [82]

При последовательном сшивании исходная смесь, состоящая из мономера, сшивающего агента и катализатора/инициатора, полимеризуется с образованием сетки, затем в эту сетку добавляется вторая комбинация мономера и сшивающего агента. Вследствие этого первая сетка набухает, а вторая сетка образуется в результате полимеризации внутри первой сетки, и формируется IPN. Для синтеза таких сеток также можно использовать вместо мономеров реакционноспособные полимерные цепи с инициатором или катализатором. При одновременном механизме получения IPN полимеризация двух сеток выполняется за один этап. Различные мономеры или разные полимерные цепи с соответствующими сшивающими агентами полимеризуются вместе. Преимущество этого процесса

состоит в том, что эти два компонента не будут мешать друг другу, например, во время реакции поликонденсации образуется одна сетка, в то время как другая сетка формируется по свободнорадикальному механизму [83].

Эта новая технология получила широкое распространение и используется для получения разнообразных материалов различного назначения (например, листовые формовочные смеси, мембраны, ионообменные смолы, зубные пломбы, искусственные нити, резиновые и пластмассовые материалы, а также ВНР) [84]. Следует отметить, что технологию IPN все еще можно считать дорогостоящим производством, требующим профессиональных экспертов. Кроме того, она характеризуется большим количеством химических отходов.

Одним из практических способов получения высокопроизводительного нанокompозита является использование наночастиц в полимерной матрице путем их введения по одновременному способу получения взаимопроникающей полимерной сетки. Например, по одновременному методу разработано получение IPN для полиимидной матрицы с использованием системы «полиимиды/полиэдральный олигомерный силсесквиоксан (ПОСС)». С помощью сканирующего электронного микроскопа было показано, что частицы ПОСС размером примерно 50-60 нм равномерно встраиваются в полиимидные матрицы, при этом полученные IPN имеют повышенную температуру стеклования [85, 86]. В аналогичном исследовании одновременный метод использовался для получения контролируемых доменов в нанометровом диапазоне между двумя фазами [87]. Этот метод является одним из потенциальных способов изготовления ВНР полифункционального назначения, обеспечиваемого наночастицами.

Имеются две разновидности структур для сеток IPN: открытая ячейка и закрытая ячейка. Открытая клеточная структура более мягкая и менее плотная с воздушными карманами внутри клеточной структуры. Структура же закрытых ячеек закрыта и плотно упакована вместе, что делает их намного плотнее и жестче. Поэтому закрытая ячейка может фактически улучшить структурную стабильность. В зависимости от применения ВНР можно использовать обе структуры, однако в случае требования долговечности (например, с

использованием ВНР в жестких условиях) более предпочтительной является закрытая ячейка.

1.5.2.2 Прививка

Прививка является одним из основных методов модификации полимеров, которая объединяет множество функциональных компонентов в одном материале. Химические и радиационные методы являются наиболее подходящими путями для проведения реакций прививки.

Химические пути для проведения реакций прививки делятся на три группы [88]:

(1) окислительно-восстановительная реакция, в которой с использованием окислительно-восстановительных реагентов могут образовываться радикалы, участвующие в реакциях прививки;

(2) образование живого радикала, который позволяет избежать стадии обрыва цепи за счет увеличения скорости инициирования без изменения скорости роста цепи. Следовательно, полимерные цепи растут с постоянной скоростью, что обеспечивает способность полимерам продолжить рост цепей при подаче дополнительной порции мономера;

(3) ферментативная технология - по сути это реакция прививки с помощью ферментов.

Тем не менее, как методы IPN, так и методы прививки не являются экономически эффективными, что ограничивает их использование в широких масштабах. В таблице 1.5 приведена краткая информация о преимуществах и недостатках каждого метода. Оптимальная технология получения ВНР выбирается в зависимости от типа каучука, наполнителей, условий эксперимента и областей применения. В последние десятилетия многие ученые тщательно исследовали области использования ВНР. Методы (физические и химические), применяемые для их изготовления, оказывают огромное влияние на свойства ВНР. Действительно, модификация этого нового вида композита представляет

собой другое направление развития в этой области и включает такие элементы, как армирующие наполнители, совместители или связующие агенты, с целью придания определенных желаемых свойств. Этот подход к индивидуальным материалам был успешно применен к синтетическим и натуральным каучукам. Увеличение межфазного взаимодействия способствует повышению адгезии гидрофобного каучука к гидрофильному полимеру и, как следствие, наблюдается значительное увеличение коэффициента водопоглощения относительно немодифицированных ВНР.

Таблица 1.5 – Преимущества и недостатки физических и химических методов получения ВНР

Метод	Преимущества	Недостатки
Физический	- Непрерывное перемешивание; - Легко обрабатывается; - Экономически эффективно	- Недостаточное диспергирование; - Затраты времени
Химический	- Относительно быстрый метод; - Улучшение смешиваемости полимерных смесей; - Возможность применения для различных видов полимеров	- Дороговизна; - Образуются химические отходы

1.6 Факторы, влияющие на свойства водонефтенабухающих резин

В зависимости от различных факторов свойства ВНР могут быть изменены. Свойства, наиболее часто исследуемые для таких материалов, включают степень набухания, скорость набухания в воде и в нефти, степень вымывания гидрофильного полимера, физико-механические свойства до и после набухания и морфологию композитов.

1.6.1 Влияние механического перемешивания

Методы обработки и параметры смешивания могут влиять на набухаемость, морфологию фаз, распределение и диспергирование САП в резине и

механические свойства получающихся ВНР. Рисунок 1.10 иллюстрирует важность выбора подходящего механического метода для диспергирования САП в каучуке со сравнительными изображениями образцов, приготовленных в (а) Brabender и (б) двухвалковой мельнице [89].

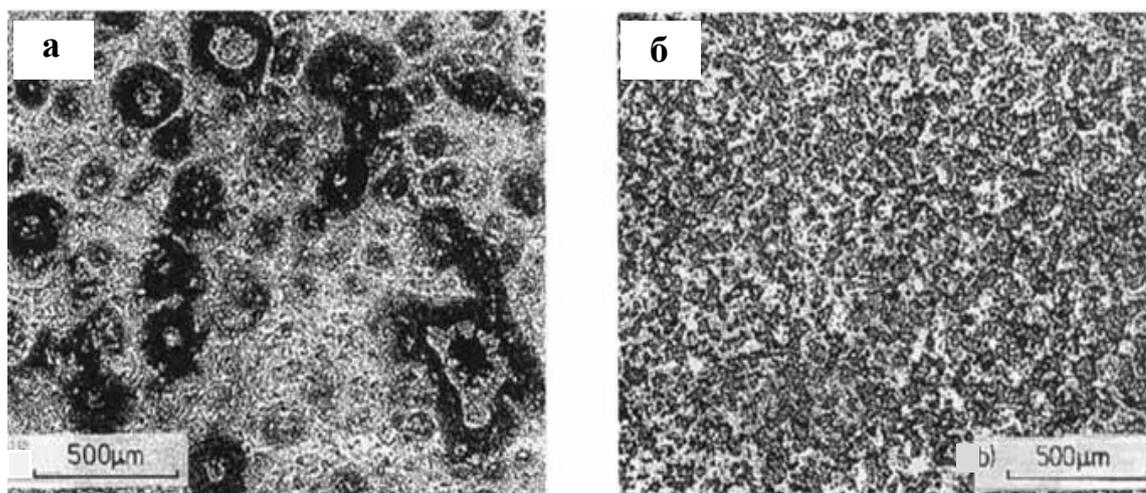


Рисунок 1.10 – СЭМ-изображения морфологии ВНР при содержании САП 30% мас.: (а) смешение в смесителе Брабендера и (б) смешение в двухвалковой мельнице [89]

При механическом перемешивании путем изменения времени перемешивания, скорости и температуры можно оптимизировать свойства композитов ВНР. Например, Zhang и др. [90] сообщили, что если размер гранул САП находится в диапазоне 74-840 μm , то дисперсия не является однородной. После экспозиции полученных ВНР в жидкости САП легко отделяется из резиновой матрицы. Они предположили, что мелкодисперсный порошок САП (ниже 20 μm) дает лучшую дисперсию. Это может быть достигнуто путем увеличения скорости сдвига в процессе перемешивания.

1.6.2 Влияние смесей полимеров, полученных по технологии IPN

Морфология несмешивающихся полимерных смесей обычно нестабильна из-за высокого межфазного натяжения, что приводит к плохим физическим и

химическим взаимодействиям через межфазные границы. IPN могут контролировать фазовую морфологию несмешивающихся полимерных смесей (например, межфазных агентов), распределяя нагрузку между компонентами без передачи напряжения через фазовые границы [91]. Эта новая технология открыла широкий спектр вариантов при подготовке ВНР, которые могут настраивать свойства в соответствии с конкретными потребностями в различных областях применения. В качестве примера, Jalili и др. [92] доказали, что добавление 20 мас.% полиакриламида (ПАА) к полидиметилсилоксану (ПДМС) с технологией IPN привело к получению дисперсной фазы в виде мелких частиц, что обусловило проявление синергических эффектов в новых композитах. Их наблюдения объясняются морфологическими изменениями по результатам сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (рис. 1.11) [92] и изменениями свойств по набуханию.

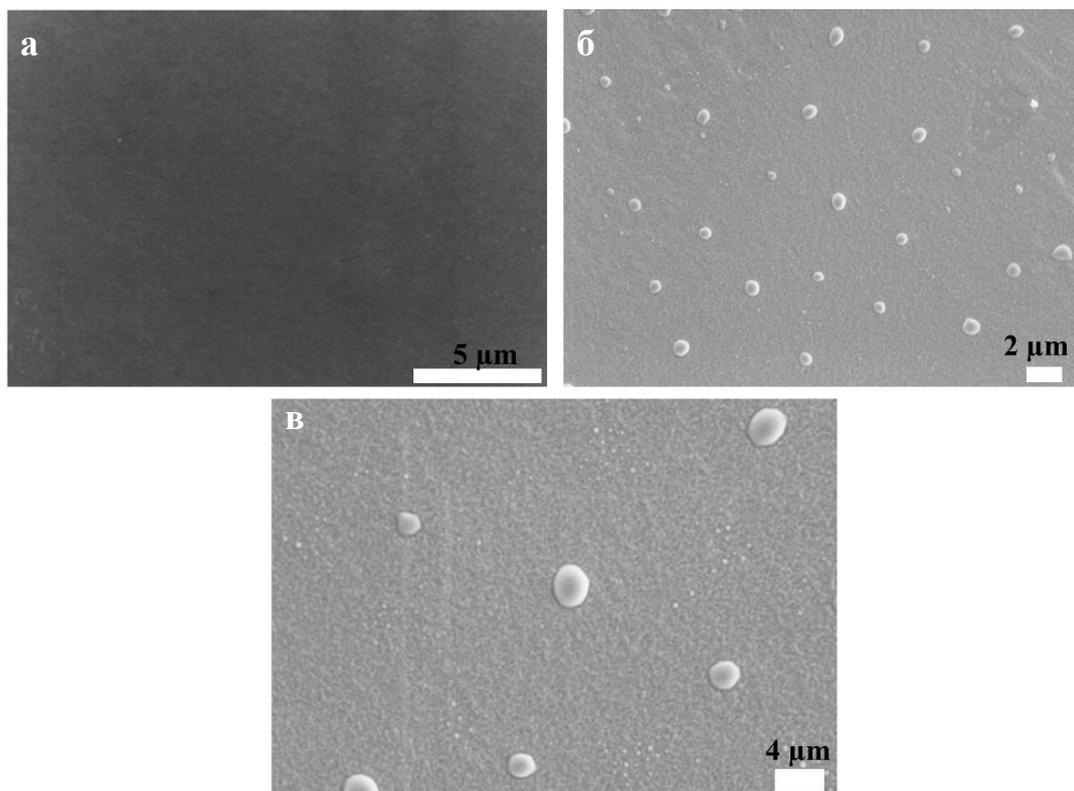


Рисунок 1.11 – СЭМ-изображения морфологии поперечных срезов (а) ПДМС ($\times 7000$), (б) IPN ПДМС/ПАА с содержанием ПАА 20% мас. ($\times 3000$), (в) IPN ПДМС/ПАА с содержанием ПАА 20 % мас. ($\times 7000$)

Yoo и др. [93] получили взаимопроникающие сетки ПДМС с двумя ПДМС, различающихся молекулярной массой, и результатами набухания, механических свойств и ударной вязкости доказали, что нагрузка была эффективно перенесена между сетками. Было предположено, что выбранные комбинации двух сеток могут обеспечить синергическую производительность, способствующей максимизировать полезные свойства и минимизировать нежелательные свойства [94]. Основным недостатком систем IPN является то, что иногда полимеры проникают друг в друга до такой степени, что набухание САП в резиновой матрице сталкивается с некоторыми трудностями. Кроме того, из-за отсутствия качественного взаимодействия между нековалентными и ковалентными системами метод IPN не может быть эффективным методом.

1.6.3 Влияние наполнителей

Наполнители обычно используются для усиления композитов за счет улучшения таких свойств, как твердость, прочность на разрыв, сопротивление раздиру и сопротивление истиранию. По сравнению с другими методами, используемыми в настоящее время для повышения эффективности ВНР, использование армирующих наполнителей является одним из наиболее удобных способов достижения этой цели. В ВНР распространенным армирующим наполнителем является кремнезем. Он имеет высокую полярность благодаря наличию на его поверхности многочисленных силанольных групп, которые могут улучшать не только механические свойства, но и водопоглощающие свойства ВНР [95].

Zhang и его коллеги [96] обнаружили, что, в случае равномерного распределения сшитого полиакрилата в хлоргидриновом каучуке (CHR) зерна САП были изолированы друг от других с помощью резиновой фазы и не могли полностью влиять на водопоглощающую способность. Однако с добавлением полиэтиленгликоля (ПЭГ) в систему были созданы некоторые водопоглощающие пути между водопоглощающими зёрнами. Другими словами, ПЭГ создал мост

между зернами САП, чтобы передавать воду между ними и вызывать набухание композита. При увеличении содержания ПЭГ количество путей впитывания воды в каучуке увеличивалось, а также увеличивалась скорость водопоглощения.

Количество наполнителя играет важную роль в совместимости полимеров в ВНР. Например, Wang и др. [97] установили, что оптимальный диапазон осажденного кремнезема для улучшения водопоглощающих свойств ВНР (хлоропреновый каучук + полиакрилат натрия) составляет 10-50 мас.ч. Чем больше введенного кремнезема, тем выше плотность цепей сетки резины, и это приводит к меньшей степени набухания ВНР. Следовательно, при соответствующем количестве кремнезема как водопоглощающие, так и механические свойства композитов увеличиваются, но если добавляется больше наполнителя, то эти свойства снижаются из-за уменьшения размера сшитых цепей сетки. Это ограничивает расширение ВНР за счет поглощения воды, а также влияет на свойства при растяжении, такие как удлинение при разрыве и прочность при разрыве.

1.6.4 Влияние прививки

Использование привитой сополимеризации при получении полимерного компонента ВНР может сделать систему более совместимой за счет уменьшения межфазного натяжения между двумя фазами и увеличения силы сцепления (связывания) между ними [98]. Zhang и др. [99] показали, что свойства поливинилового спирта (ПВС) были значительно улучшены за счет прививки полибутилакрилата (ПБА) благодаря его длинным гибким боковым цепям с получением привитого сополимера (ПВС-п-ПБА), обладающего хорошей эластичностью и относительно низкой температурой стеклования (-49 °С). В то же время разветвленные цепи были гидрофобными и использовались в качестве основной цепи. ПБА может служить в качестве амфифильного привитого сополимера между гидрофобным каучуком и гидрофильным ПВС. В результате улучшаются водопоглощающие свойства. Однако, когда в смесь добавляют

большое количество привитого полимера, то разветвленные цепи ПБА сами по себе агломерируются и образуют тонкий слой непрерывной фазы, которая может препятствовать прохождению молекул воды через каучук до САП [99]. Таким образом, количество привитого полимера должно быть оптимизировано для обеспечения лучших свойств. В аналогичном эксперименте Zhang и др. [99] обнаружили, что включение ПВС-п-ПБА в резину на основе хлоргидринового каучука значительно улучшало не только набухание в воде, но и механические свойства ВНР до и после набухания в воде. Смесь состояла из 5 мас.ч. ПВС-п-ПБА с процентом прививки 340,4%, а предел прочности на разрыв увеличился с 1,87 до 3,09 МПа и с 0,27 до 0,31 МПа до и после набухания в воде, соответственно.

1.6.5 Влияние компатибилизатора

Большинство смесей полимеров плохо смешиваются друг с другом и обладают недостаточными свойствами в большинстве случаях применения. Для улучшения совместимости полимеров используют функциональные добавки – компатибилизаторы [100]. Они могут быть либо блочными, либо привитыми сополимерами, которые включают сегменты, сходные по структуре или параметрам растворимости со смешиваемыми полимерами. Обычно их вводят в количестве 5-7 % мас. [101]. Основными принципами совместимости являются уменьшение межфазного натяжения между двумя полимерами с получением более тонкой дисперсии, что приводит к стабилизации морфологии в процессе ее формирования и увеличению адгезии между фазами. В исследовании о влиянии компатибилизатора (аминопропилтриэтоксисилана) и нейтрализатора (гидроксида натрия) на водопоглощение системы «полиакриловая кислота / полидиметилсилоксан» обнаружено, что способность набухать в воде и долговечность ВНР увеличиваются благодаря синергическому эффекту применяемых добавок [102].

Nazila Dehbari и его коллеги [102] обнаружили, что использование аминопропилтриэтоксисилана (КН-550) в качестве компатибилизатора в ВНР на основе (ПДМС +ПАА) приводит к увеличению скорости набухания в два раза. Это можно объяснить следующим образом: компатибилизатор КН-550 имеет гидрофобные и гидрофильные части. Гидрофобные части компатибилизатора (-Si) совместимы с каучуком ПДМС, а гидрофильные части (-NH₃) могут реагировать с ПАА, в результате происходит связывание ПАА с ПДМС. Таким образом, межфазное натяжение между двумя фазами уменьшилось (подтверждается измерением краевого угла смачивания [103], рис. 1.12), а сила сцепления (связывания) между ними увеличилась. В результате диспергирование набухающего полимера ПАА в ПДМС улучшается; способность водопоглощения и физико-механические свойства также повышаются.

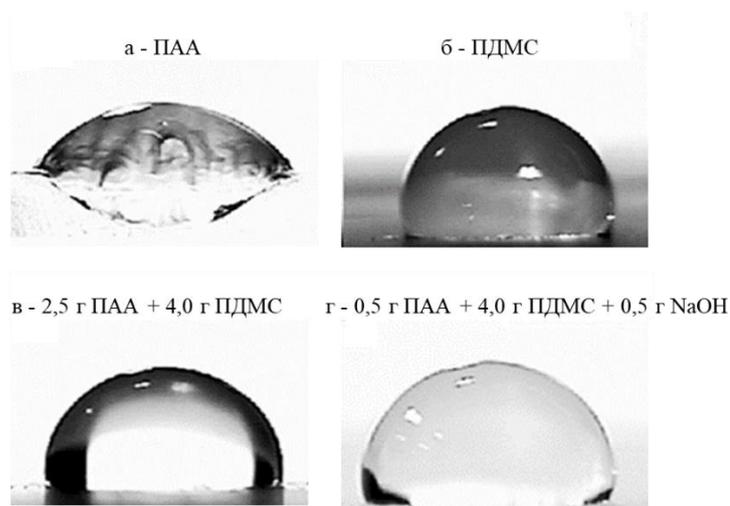


Рисунок 1.12 – Оптические изображения капель воды на ПАА, ПДМС и композитах на их основе

1.7 Наноцеллюлоза

1.7.1 Методы получения и характеристики наноцеллюлозы

Наноцеллюлоза – это материалы, состоящие из целлюлозных или фибриллярных волокон, имеющих диаметр в диапазоне 1-100 нм. Макромолекула

наноцеллюлозы состоит из двух областей: кристаллической и аморфной (рис. 1.13) [104]. В кристаллической области молекулы располагаются в определенном порядке, в аморфной области - хаотично.

В зависимости от технологии изготовления наноцеллюлоза делится на две группы: нанокристалл целлюлозы (НКЦ) и нановолокно целлюлозы (НВЦ) [105]. НКЦ имеют форму стержня диаметром 2-80 нм и длиной 200-700 нм. НКЦ является продуктом кислотного гидролиза целлюлозы и характеризуется высокой степенью кристаллическости (54-88%) [106]. НВЦ представляет собой волокнистую наноцеллюлозу с шириной 5-20 нм и длиной 1000-4000 нм. НВЦ является продуктом деградации целлюлозы механическими средствами, такими как гомогенизация, микроразжижение или суперизмельчение, однако перед этими процессами необходимо проводить предварительную химическую обработку целлюлозы [107]. На рисунке 1.14 представлены СЭМ-изображения кристаллов и волокон наноцеллюлозы [108].

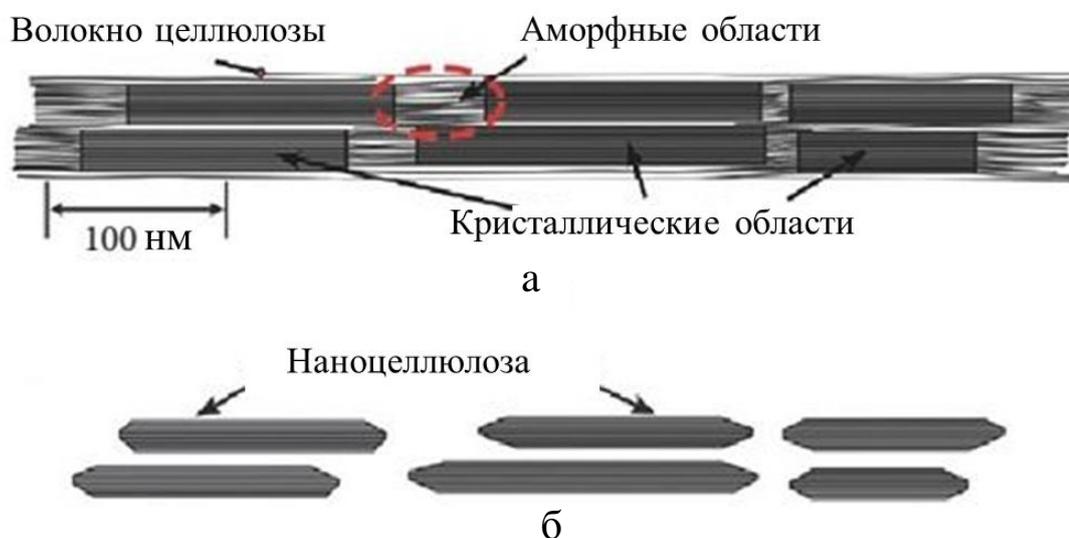


Рисунок 1.13 – Структура волокон целлюлозы: (а) микроцеллюлоза состоит из аморфных и кристаллических областей; (б) наноцеллюлоза после кислотного гидролиза [104]

Кроме НКЦ и НВЦ существует также бактериальная наноцеллюлоза (БНЦ), известная как микробная целлюлоза. В отличие от двух типов (НКЦ и НВЦ),

которые получают из биомассы лигноцеллюлозы, БНЦ получают из низкомолекулярных молекул сахарозы посредством бактериальной ферментации. Таким образом, БНЦ является наиболее чистой, так как она не содержит нецеллюлозных компонентов [109].

Механические свойства наноцеллюлозы в кристаллической и аморфной областях различны. Аморфные области целлюлозы более пластичные и гибкие, чем кристаллические [110]. Наноцеллюлоза, полученная из различного сырья, также имеет разные физико-механические свойства в зависимости от соотношения между кристаллическими и аморфными областями материала. Из-за большего количества кристаллов твердость и модуль упругости НКЦ выше, чем у НВЦ [111].

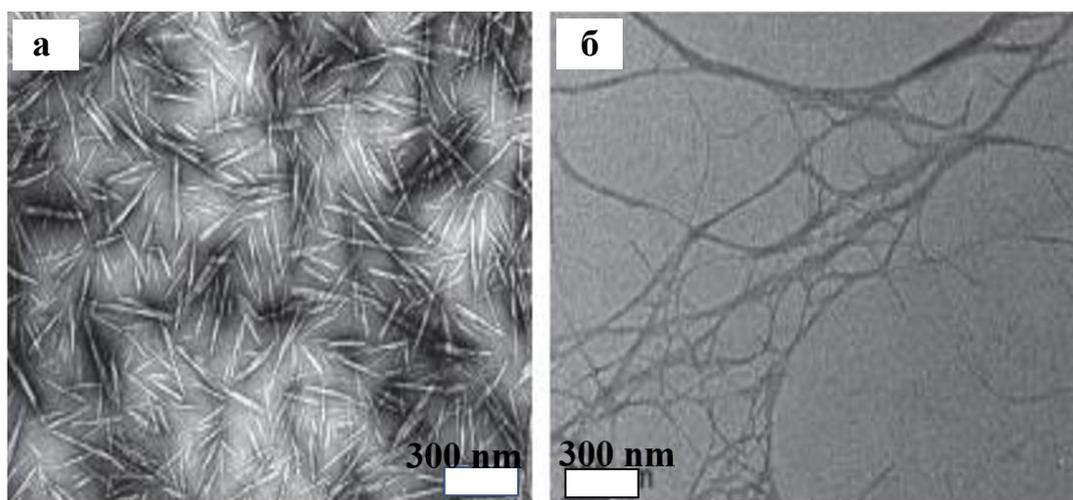


Рисунок 1.14 – Электронно-микроскопическая фотография кристаллов наноцеллюлозы из банановой кожуры (а) и волокон наноцеллюлозы из волокон конопли (б) [108]

Модуль упругости кристаллов целлюлозы был впервые изучен в 1930 г. с использованием теоретических и экспериментальных аналитических методов, таких, как рамановская спектроскопия, рентгеновская дифракция и атомно-силовая микроскопия [112]. Некоторыми исследованиями [113] установлено, что модуль упругости кристаллов целлюлозы (типа НКЦ) равен 58 - 180 ГПа, это значение эквивалентно для волокон кевлара (60 - 125 ГПа) и может быть прочнее,

чем сталь. В исследовании [114] Gillis сообщает, что с учетом межмолекулярных водородных связей жесткость кристаллов целлюлозы может достигать 300 ГПа. Другие исследователи Dri и др. [115] использовали квантовую механику для расчета модуля упругости кристаллов целлюлозы и установили приблизительное значение этого показателя ~ 206 ГПа. Из-за меньшего количества кристаллов в структуре значения модуля упругости у НВЦ и БНЦ также ниже, чем у НКЦ. Средний модуль упругости НВЦ оценен в 81 ± 12 ГПа [116]. На основании оценки локальной молекулярной деформации БНЦ по смещению в центральном положении полосы Raman 1095 см^{-1} рассчитано, что модуль упругости БНЦ составляет приблизительно 114 ГПа [116].

В настоящее время разработано несколько методов получения наноцеллюлозы из целлюлозных материалов. В зависимости от методов изготовления можно получить наноцеллюлозу разного типа и с разными свойствами. Методы производства наноцеллюлозы подразделяются на три основных типа: кислотный гидролиз, ферментативный гидролиз и механические методы.

Кислотный гидролиз – это распространенный метод изготовления наноцеллюлозы из целлюлозных материалов. В процессе гидролиза ионы H_3O^+ проникают в аморфные области цепей целлюлозы и способствуют расщеплению гликозидных связей. Наиболее часто при гидролизе целлюлозы используют серную кислоту. Некоторые другие кислоты также были изучены для получения наноцеллюлозы, такие как HBr [117], HNO_3 [118] или HCl [119]. Преимущество гидролиза с использованием серной кислоты заключается в том, что она инициирует этерификацию поверхности целлюлозы и способствует связыванию сульфатных анионных групп. Присутствие сульфатных анионных групп образует электростатический слой на поверхности кристаллов наноцеллюлозы, это способствует их хорошему диспергированию в воде. Однако электростатический слой снижает термическую стабильность наночастиц [120]. Факторами влияния на продукты кислотного гидролиза являются: время и температура гидролиза и концентрация кислоты [121]. Это самый простой метод для получения

наноцеллюлозы, но он имеет недостаток, заключающийся в выделении кислоты во время очистки дисперсии наноцеллюлозы, это вызывает трудности при очистке воды и может вызвать загрязнение окружающей среды.

Ферментативный гидролиз - это биологический процесс, в котором используются ферменты для преобразования волокон целлюлозы, время ферментативного гидролиза может составлять несколько дней и более [122]. Ферменты целлюлозы используются для ее расщепления и делятся на две группы:

1. целлобиогидролаза: они могут атаковать волокна целлюлозы в кристаллической области;

2. эндоглюканаза: они могут атаковать волокна целлюлозы в аморфной области.

Принцип механического метода получения наноцеллюлозы заключается в использовании механических усилий для разделения волокон целлюлозы. Популярными механическими методами являются гомогенизация при высоком давлении, измельчение, ультразвук [123].

Гомогенизация под высоким давлением: выполняется путем введения дисперсии целлюлозы в сосуд с высокой скоростью и давлением. Воздействие сил на дисперсию приводит к постепенному разрушению структуры целлюлозы до нанометрового размера [123].

Метод измельчения: целлюлозосодержащий материал в виде порошка подается в дробильное устройство. Принцип устройства заключается в создании силы сдвига для разрыва водородных связей и клеточных стенок волокон целлюлозы до наномасштаба [124].

Ультразвуковой метод: этот метод использует ультразвуковые волны высокой интенсивности для генерации механической колебательной энергии; результат приводит к образованию, расширению и взрыву микроскопических пузырьков газа, образующихся тогда, когда молекулы целлюлозы поглощают ультразвуковую энергию [125]. Продуктами ультразвуковой обработки являются смеси волокон микрометрового и нанометрового размера.

Молекулы поглощают ультразвуковую энергию волн высокой интенсивности и состоят из образования, расширения и схлопывания микроскопических пузырьков газа

Механические методы не производят токсичных отходов, но потребляют много энергии. Поэтому механические методы часто комбинируют с другими методами или осуществляют предварительную обработку, чтобы свести к минимуму требуемую энергию.

Также и другие методы используются при изготовлении наноцеллюлозы, включая использование ионных жидкостей или использование TEMPO (стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил) в процессе окисления [126]. Благодаря своей низкой токсичности, воспроизводимости и высокой биосовместимости наноцеллюлоза широко применяется в медицине для доставки лекарств в клетки-мишени, трансплантации мягких тканей и т.д., для замены кровеносных сосудов или изготовления медицинских устройств и т. д. [127].

1.7.2 Применение наноцеллюлозы в качестве армирующего наполнителя

Армирование натурального каучука (НК) достигается путем добавления наполнителей (сажи [128], кремнезема [129] или графена [130]) в матрицу НК перед отверждением или перед вулканизацией. Наполнители могут быть в виде гранул (кремнезем, карбонат кальция и др.), тонких листов (тальк, слюда, графит и др.) или коротких волокон (хлопчатобумажные, синтетические, растительные волокна и др.) [131]. Совокупность показателей армированных резин зависит от свойств самого каучука, свойств наполнителя, распределения наполнителя в каучуке и взаимодействия на поверхности каучук-наполнитель [132]. С целью снижения воздействия на окружающую среду наполнителей нефтяного происхождения в настоящее время интенсивно развиваются исследования в области разработок био- и экологически чистых нанокompозитов. Они используются в промышленных и технологических областях благодаря их

биоразлагаемости, биосовместимости и экологичности. Бионаполнители комбинируют с эластомерами для изменения свойств: механических, термических, морфологических, физико-химических, биоразлагаемости и биосовместимости [133]. Благодаря своим механическим свойствам, таким как наномасштаб, большая площадь поверхности, уникальная морфология, низкая плотность ($1,61 \text{ г/см}^3$ для чистой кристаллической целлюлозы) и механическая прочность [134], НКЦ демонстрирует свое потенциальное применение в качестве армирующего агента при производстве композитных материалов для улучшения механических свойств материала, таких как жесткость, прочность и упругость.

По сравнению со стеклянными волокнами, кремнеземом и сажой наноцеллюлоза как армирующий наполнитель в композитах имеет много преимуществ. Сочетание большой площади поверхности, преимуществ для окружающей среды и низкой стоимости, а также исключительных механических свойств сделали наноцеллюлозу привлекательной для использования в качестве наполнителя в бионанокompозитах [135]. Благодаря высокому соотношению поверхности к объему «зеленые» нанокompозиты обладают уникальными механическими, электрическими и термическими свойствами в дополнение к своей экологической безопасности.

Наноцеллюлоза была включена в качестве армирующего наполнителя в широком спектре полимерных матриц. Первое исследование было проведено Favier и др. [136] и обнаружено, что НКЦ улучшает механические свойства нанокompозитной структуры. С тех пор возник огромный интерес к использованию НКЦ в качестве армирующего наполнителя в натуральном каучуке.

Выводы из литературного обзора

В нефтегазодобывающей отрасли водонефтенабухающие резины рассматриваются как инновационные продукты для пакерного оборудования. Потребность материала для уплотнительных элементов возрастает с каждым годом благодаря особым их свойствам. Для этого необходимы исследования по созданию импортозамещающих эластомеров. Проведенный анализ отечественных и зарубежных литературных источников в области создания водонефтенабухающих материалов показал, что простым и доступным методом получения ВНР является механическое твердофазное смешение исходных полимеров и других ингредиентов резиновой смеси на смесительном оборудовании с последующей вулканизацией. ВНР, произведенные этим способом, характеризуются высокой скоростью набухания, но вследствие плохого распределения САП в резиновой матрице и 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. В связи с этим, целью данной работы является разработка и исследование свойств водонефтенабухающих резин для пакерного оборудования и уплотнительных элементов с необходимым уровнем показателей.

Мы ожидаем, что использование метода жидкофазного совмещения исходных полимеров (гидрофобных каучуков и гидрофильных природных полимеров) в процессах получения ВНР может улучшить ряд показателей (повысить степень набухания и физико-механические свойства, уменьшить степень вымывания САП). Также усиление этих показателей возможно применением в этих ВНР наноцеллюлозы, которая играет роль внутренних водных каналов для достижения высоких набухающих свойств и армирующего агента, обеспечивающего значительную механическую прочность.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристики исходных веществ

Для синтеза наноцеллюлозы в качестве исходного сырья использован бамбук 5-летний семейства *Dendrocalamus barbatus* (районе Тхо Суан, провинция Тханьхоа, Вьетнам) со средним диаметром 15-17 см (рис. 2.1а).

В качестве природных набухающих полимеров использованы порошки: тапиоки (рис. 2.1б), соломы арахиса (рис.2.1в), шелухи орехов арахиса (рис. 2.1г) с длиной менее 0,5 мм.



Рисунок 2.1 – Природные полимеры из Вьетнама: а – бамбук; б – порошок тапиоки; в – порошок соломы арахиса; г – порошок шелухи орехов арахиса

Химические составы исходных природных полимеров представлены в таблице 2.1 [137].

Для выполнения данного исследования использованы следующие реагенты:

Гидроксид натрия, ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

Пероксид водорода (30 % мас.), ГОСТ 177-88, х.ч.

Концентрированная серная кислота, ГОСТ 4204-77, х.ч.

Концентрированная азотная кислота, ГОСТ 4461-77.

Уксусная кислота, ГОСТ 61-75.

Сульфид натрия, ГОСТ 596-89, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Этанол (96 % мас.), ГОСТ 5962-2013.

Таблица 2.1 – Основные характеристики исходных природных полимеров

Наименование компонента	Порошок соломы арахиса (% мас.)	Порошок шелухи орехов арахиса (% мас.)	Бамбук (% мас.)	Порошок тапиоки (% мас.)
Целлюлоза	65-72	55-65	44-50	-
Лигнин	18-22	23-28	17-18	-
Пентоза	-	-	23-25	
Белки	8,2	4,8-7,5	-	0,8-2,5
Углеводы	4,5	2,5	2-2,3	-
Амилоза	-	-	-	15-25
Амилопектин	-	-	-	75-85

Основными каучуками для приготовления водонепроницаемых резин являлись натуральный каучук (НК) и хлоропреновый каучук (ХПК) меркаптанового регулирования (табл. 2.2). Для жидкофазного совмещения натурального каучука с гидросорбционным полимером использовался латекс натурального каучука (табл. 2.2). В качестве суперабсорбирующих компонентов служили полиакриламид (ПАА), натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) и аквафин (табл. 2.3). Для получения вулканизатов использовали серную систему вулканизации.

Характеристики каучуков, ингредиентов резиновых смесей и рецептуры резиновых смесей представлены в таблицах 2.2-2.6.

Характеристики испытательных сред (нефти и модельной пластовой воды) представлены в таблицах 2.7, 2.8.

Таблица 2.2 – Типы используемых каучуков

Наименование	НТД	Основные характеристики
Хлоропреновый каучук (ХПК) меркаптанового регулирования	Стандарт Q/SNYF02.06-2009.	ХПК получают эмульсионной полимеризацией хлоропрена под влиянием инициаторов по свободно-радикальному механизму при температуре от 10 до 40 °С. ХПК обладает средним уровнем кристаллизации; вязкость по Муни 46-55 ед. при 100 °С, $\rho = 1200-1250 \text{ кг/м}^3$
Вьетнамский натуральный каучук, SVR-3L – 1,4-цис-полиизопрен	TCVN 3769: 2004	По приказу Министерства науки и технологии № 61/QĐ- ВКНСН от 19.01.2005 г. $T_{ст} = -69 \div -74 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,91 \text{ г/см}^3$, неопределенность 95,0 ÷ 98,5%.
Вьетнамский натуральный латекс		Массовая доля каучука в латексе - 60 % (завод резин и латексов, Вьетнам Со., Ltd.), Вьетнам.

Таблица 2.3 – Типы используемых САП

Наименование	НТД	Основные характеристики
Натрий-карбоксиметил-целлюлоза (Na-КМЦ)	ТУ 2231-017-32957739-2009	Натриевая соль целлюлозогликолевой кислоты от белого до светло коричневого цвета, хорошо растворимая в воде, имеющая свойства слабой кислоты, плотность 1,59 г/см ³ , содержание натрия 6,9-8,5%, степень замещения по карбоксиметильным группам в пределах 80-95.
Полиакрил-амид (ПАА)	ТУ 6-01-1049-92	Растворимое в воде белого цвета твердое вещество, без запаха. $T_{ст} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 115^\circ\text{C}$.
Аквазин	ТУ 2219-017-7458 4703-2011	Сшитый сополимер калиевой и аммониевой солей акриловой кислоты. Сыпучие белые гранулы, плотность 0,6 г/см ³ , не растворимы в воде и органических растворителях.

Таблица 2.4 – Ингредиенты резиновых смесей

Наименование	Нормативно техническая документация	Основные характеристики
Технический углерод П-308	ГОСТ 7885-86	Высокодисперсный аморфный углеродный продукт черного цвета. Размер частиц $9\div 320$ мкм, плотность $1800\div 2200$ кг/м ³ , $S_{уд} = 14-18$ м ² /г.
Стеариновая кислота техническая CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	ГОСТ 6484-96	Не растворимый в воде порошок полупрозрачного, бесцветного или желтоватого цвета с типичным запахом, $T_{пл} = 69,6$ °С, $\rho = 0,94$ г/см ³ . Стеариновая кислота – вторичный активатор вулканизации и пластификатор, способствует улучшению распределения ингредиентов в резиновой смеси.
Сера техническая S ₈	ГОСТ 127.1-93	Кристаллическое вещество лимонно-желтого цвета, не растворимое в воде, без запаха. Массовая доля серы не менее 99,2%, $\rho = 2,1$ г/см ³ , $T_{кип} = 444,8$ °С, $T_{пл} = 110 \div 119$ °С. Сера - вулканизирующий агент резиновой смеси.
Каптакс C ₇ H ₅ NS ₂	ГОСТ 739-74	Ускоритель вулканизации средней активности. Представляет собой гранулы светло-жёлтого цвета, $T_{пл} = 174$ °С.
Оксид цинка ZnO	ГОСТ 202-84	Нерастворимый в воде порошок белого цвета, без запаха, чистота 99,75 %, $\rho=5,47\div 5,66$ г/см ³ , $T_{пл} = 1800$ °С, размер частиц $0,1\div 1$ мкм. Оксид цинка - активатор серной вулканизации резиновой смеси.
Сульфенамид Ц	ТУ 113-03-469-80	Желтовато-коричневые мелкие гранулы. $T_{пл}=105$ °С, $\rho=1,28$ г/см ³ . Сульфенамид - ускоритель вулканизации резиновой смеси.

Таблица 2.5 – Рецептúra базовой резиновой смеси на основе ХПК

Компоненты	Количество, мас.ч.
Хлоропреновый каучук	100,0
Оксид магния	1,6
Оксид цинка	5,0
Стеариновая кислота	0,5
Технический углерод П-308	40,0

Таблица 2.6 – Рецептúra базовой резиновой смеси на основе НК

Компоненты	Количество, мас.ч.
Каучук НК	100,0
Сера	3,5
Сульфенамид Ц (ТВBS)	0,8
Оксид цинка	2,0
Стеариновая кислота	0,5

Таблица 2.7 – Характеристика нефти по ГОСТ Р 51858 4.4.1.1

№	Определяемые показатели	Единицы измерения	Нормативная документация на метод испытаний	Результат
1	Среднесуточная температура нефти при условиях измерения объема	°С	МВИ*	57
2	Среднесуточное давление нефти при условиях измерения объема	МПа	МВИ*	0,69
3	Массовая доля воды	%	ГОСТ 2477	0,21
4	Концентрация хлористых солей	мг/дм ³	ГОСТ 21534	49,7
5	Массовая доля хлористых солей	%	ГОСТ 21534	0,0055
6	Массовая доля механических примесей	%	ГОСТ 6370	0,0129
7	Плотность нефти при температуре сдачи нефти	кг/м ³	Р .50.2.075 Р .50.2.076	898,7
8	Плотность нефти при 20°С	кг/м ³	ГОСТ 3900	922
9	Кинематическая вязкость при температуре сдачи нефти	мм ² /с	ГОСТ 33	32,4
10	Содержание серы	%	ГОСТ Р 51947	2,82

* Примечание. МВИ – методика выполнения измерений

Таблица 2.8 – Химический анализ пластовой воды

Уд. вес, г/см ³	рН среды	Показатели химического анализа					
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺
1,157	6,3	139	0,7	0,2	11	3	70

2.2 Получение наноцеллюлозы из бамбука

Получение наноцеллюлозы состоит из нескольких этапов:

1. сульфатной варки исходного сырья;
2. отбеливания полученной целлюлозы;
3. получения наноцеллюлозы из отбеленной целлюлозы (кислотный гидролиз).

Сульфатную варку бамбука, отбеливание полученной целлюлозы и кислотный гидролиз проводили по известным методикам [138], но с некоторыми изменениями.

2.2.1 Сульфатная варка

Сырье бамбука подвергалось предварительной обработке. Для этого сначала сырье несколько раз промывали водой для удаления водорастворимых примесей, затем распиливали на куски длиной 2 см с последующим измельчением до размеров 20 x 5 x 5 мм. Полученную щепу сушили на воздухе до влажности 10-15%.

Получение целлюлозы проводили путем обработки щепы бамбука растворами гидроксида и сульфида натрия. Процесс осуществляли в реакторе из нержавеющей стали объемом 1000 см³ при 150 °С в течение 2 ч. Массовое соотношение гидроксида натрия и сульфида натрия составило 3:1, массовое соотношение воды и порошка бамбука (в пересчете на сухой порошок) поддерживали в пределах 4:1, соответственно. Дозировка гидроксида натрия

варьировалась и составила (в %): 17,5, 20,0, 22,5, 25,0 и 27,5 от массы сухого порошка бамбука.

После окончания сульфатной варки полученный порошок промывали и нейтрализовали уксусной кислотой до pH = 6-7 в течение 30 минут. По окончании нейтрализации щелочи, целлюлозную массу промывали, отделяли воду, измельчали в миксере в течение 1 мин. и сушили в сушильном шкафу или на открытом воздухе до влажности 5-10%.

Выход целлюлозы (x) в % рассчитывали по формуле:

$$x = \frac{g_1 * 100}{g},$$

где g – масса бамбука (в пересчете на сухой бамбук) до сульфатной варки, г;

g_1 – масса целлюлозы после сульфатной варки, г.

2.2.2 Отбеливание целлюлозы

Для удаления лигнина и его соединений, а также для улучшения качества продукта полученную целлюлозу подвергали отбеливанию по способу пероксидной отбели, которую приводили при следующих условиях: количество NaOH 1,5 % и H₂O₂ 5% от массы сухого порошка целлюлозы; $\tau = 1,5$ ч, $T = 70$ °C, массовое соотношение воды и сухого порошка целлюлозы - 4:1 в течение 30 минут. Процесс отбеливания повторяли 3 раза.

Целлюлозу после отбеливания промывали до нейтральной реакции и сушили в сушильном шкафу или на открытом воздухе до влажности 5-10%.

2.2.3 Получение наноцеллюлозы из отбеленной целлюлозы

Наноцеллюлозу получали химическим методом (кислотный гидролиз) в сочетании с механическим методом. Процесс осуществляли в реакторе из нержавеющей стали объемом 1000 см³. Количество H₂SO₄ 0,75% от массы отбеленной целлюлозы. Массовое соотношение воды и порошка бамбука (в

пересчете на сухой порошок) поддерживали в пределах 10:1, количество H_2O_2 варьировали в пределах 0-3% от массы отбеленной целлюлозы, время гидролиза варьировали от 1 до 3 ч, температуру гидролиза варьировали от 120 °С до 170 °С.

По окончании кислотного гидролиза полученные гели промывали до нейтральной реакции и фильтровали под вакуумом (20 мм рт ст). Полученные нейтральные гели подвергали отбеливанию аналогично процессу, описанному в разделе 2.2.2, с последующим измельчением на миксере Sakura SA-6243SBK (2000 об/мин) в течение 10 мин. и получением наногелей целлюлозы. Концентрация наногеля составила 20% мас. Схема процесса получения наноцеллюлозы из бамбука приведена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Схема процесса изготовления наноцеллюлозы из бамбука

2.3 Методы исследования характеристик

2.3.1 Определение содержания α -целлюлозы в порошковом бамбуке

Определение содержания α -целлюлозы в порошковом бамбуке проводили по методике [139]. Для этого использовали смесь концентрированной азотной кислоты и этилового спирта в соотношении 1/4 по объёму, соответственно. К 1,0000 г сухого порошка бамбука, помещенного в коническую колбу объемом 250 см³, добавляли 25 см³ подготовленную смесь и кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч на водяной бане. После чего с осевшего порошка бамбука сливали жидкость через стеклянный пористый фильтр ВФ-1-32 (Шотта). Осевший порошок с фильтра смывали обратно в колбу, снова добавляли 25 см³ подготовленную смесь азотной кислоты с этанолом и повторяли такую обработку 4 раза. После последней процедуры порошок из колбы промывали дистиллированной водой и фильтровали с помощью прибора вакуумного фильтрования на стеклянном фильтре до нейтральной реакции (рН=7). Фильтр с целлюлозой сушили в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы. Массовую долю α -целлюлозы (Ц) в % рассчитывали по формуле:

$$\text{Ц} = \frac{m_1 - m}{g} \times 100,$$

где m_1 – масса фильтра с целлюлозой, г;

m – масса исходного фильтра, г;

g – масса сухого бамбука, г.

2.3.2 Определение содержания лигнина в порошковом бамбуке

Определение содержания лигнина в бамбуковой целлюлозе проводили согласно методике [139]. Для этого 1,0000 г сухого порошка бамбука помещали в коническую колбу, добавляли 20 см³ серной кислоты (72 % раствор) и выдерживали в течение 2,5 ч при температуре 20 °С с периодическим

перемешиванием содержимого во избежание образования комков. Затем добавляли 200 см³ дистиллированной воды и кипятили с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч. После окончания процедуры порошок из колбы промывали дистиллированной водой и фильтровали через воронку Бюхнера до нейтральной реакции (pH=7). Фильтр с лигнином сушили в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы. Массовую долю лигнина (Л) в % рассчитывали по формуле:

$$Л = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100,$$

где m_2 – масса фильтра с лигнином, г;

m_1 – масса исходного фильтра, г;

m – масса сухого порошка бамбука, г.

2.3.3 Определение содержания золы в порошковом бамбуке

Определение содержания золы в бамбуковой целлюлозе проводили согласно методике [139]. Сухой порошок бамбука (2,000 г) в тигле прогревали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 3 ч. После нагрева тигель с золой охлаждали в эксикаторе до температуры 20 °С.

Массовую долю золы (З) в % рассчитывали по формуле:

$$З = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100,$$

где m_2 – масса тигля с золой, г;

m_1 – масса исходного тигля, г;

m – масса сухого бамбука, г.

2.3.4 Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволяет наблюдать и оценивать морфологические характеристики материалов в диапазоне размеров от нанометра до микрометра. Морфологию наноцеллюлозы исследовали с

помощью микроскопа Nova NanoSEM 450 с ускоряющим напряжением 15 кВ. Для этого к образцу наногеля добавляли этанол в массовом соотношении 1:10, соответственно, гомогенизировали в ультразвуковой ванне Skymen JP-080S (мощность 480 Вт) в течение 10 мин. Каплю полученной дисперсии наноцеллюлозы помещали на предметное стекло, высушивали при 70 °С до полного высыхания и анализировали.

Морфологию вулканизатов на основе НК исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL - JSM-6510 с ускоряющим напряжением 4 кВ. Перед исследованием вулканизаты погружали в жидкий азот и получали срез разламыванием, чтобы исследовать внутреннюю структуру.

2.3.5 ИК-Фурье спектроскопия

Инфракрасные спектры всех образцов получали на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 450 см⁻¹ с приставкой однократного нарушенного полного внутреннего отражения и кристаллом ZnSe, угол падения составляет 45°. Пробы образцов представляли собой твердые порошки.

2.3.6 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) может использоваться для исследования твердотельных материалов, таких как монокристаллические, поликристаллические или аморфные материалы.

Структуру и кристалличность целлюлозы и наноцеллюлозы, а также резин на основе НК, содержащих и не содержащих НЦ, изучали с помощью рентгенофазового анализа. Дифрактограммы измельченных образцов были получены с использованием рентгеновского дифрактометра X-Ray Diffractometer Bruker D5005 (Bruker™, Billerica, MA, USA) с излучением CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$),

мощность 1,6 кВт). $2\theta = 5-65^\circ$ при скорости сканирования 4 мин^{-1} и температуре 25°C . Кристалличность (I_C) материала определяется по формуле [140]:

$$I_C = \left[\frac{I_{200} - I_{110}}{I_{200}} \right] \times 100,$$

где: I_{200} , I_{110} – значения интенсивностей пиков при 2θ : $22,5^\circ$ (для плоскости 200) и $16,8^\circ$ (для плоскости 110), соответственно. Отмечено, что пик (200) обозначает как кристаллическую, так и аморфную области, тогда как пик (110) представляет только аморфную область.

2.3.7 Термогравиметрический анализ

Термические свойства образцов были исследованы с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на основе потери массы (в % мас.) в зависимости от температуры. При нагревании вещества его масса уменьшается в процессе испарения или химических реакций.

Термогравиметрические кривые получали на приборе (STA 449 F3 Jupiter), температурный диапазон печи от -150°C до 2400°C , точность взвешивания $0,001\%$. Образцы нагревали в атмосфере азота при постоянной скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

2.3.8 Определение динамической вязкости дисперсии наноцеллюлозы

Динамическую вязкость дисперсий наноцеллюлозы определяли при температуре 20°C с помощью прибора Brookfield-LVT.

2.3.9 Определение распределения Na-КМЦ

Качество диспергирования Na-КМЦ в латексе НК и качество распределения частиц Na-КМЦ на поверхности резин определяли с помощью цифрового

телевизионного микроскопа (Dino-Lite AM5212TL) с максимальным увеличением до 250 крат.

2.4 Приготовление резиновых смесей

Базовые резиновые смеси на основе хлоропренового каучука изготавливали в резиносмесителе «Брабендер» согласно рецептуре (табл. 2.5), параметры смешения приведены в таблице 2.9.

Приготовление ВНР на основе смеси ХПК/Na-КМЦ твердофазным смешением проводили в два этапа. На первом этапе готовили базовую резиновую смесь без гидросорбционного полимера согласно таблице 2.9. Базовую резиновую смесь выдерживали не менее 1 суток. На втором этапе резиновую смесь смешивали с гидросорбционным полимером в резиносмесителе «Брабендер» при температуре 50 °С в течение 5 мин со скоростью 50 об/мин. Содержание Na-КМЦ и НЦ в смеси варьировали.

Таблица 2.9 – Параметры смешения резиновых смесей на основе ХПК

Параметры смешения	Значение
Температура роторов, °С	55
Скорость роторов, об/мин.	50
Общие время смешения, мин.	6
Порядок введения ингредиентов:	0 мин. каучук, 0,5 мин.; (стеарин, оксид цинка, оксид магния), 1 мин.; 1/2 тех. углерода, 4 мин.; 1/2 тех. углерода, 6 мин.; выгрузка.

Базовые резиновые смеси (РС) на основе натурального каучука изготавливали в резиносмесителе «Брабендер» согласно рецептуре (табл. 2.6), параметры смешения приведены в таблице 2.10. Получение ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ твердофазным смешением проводили аналогично получению РС на основе хлоропренового каучука.

Получение смесей натурального каучука и гидросорбционного полимера методом твердофазного смешения характеризуется неравномерным диспергированием. Использование жидкофазной технологии смешения позволяет повысить качество распределения гидросорбционного полимера в натуральном каучуке и может улучшить ряд показателей вулканизатов на их основе.

Таблица 2.10 – Параметры смешения резиновых смесей на основе НК

Параметры смешения	Значение
Температура роторов, °С	70-80
Скорость роторов, об/мин.	50
Общее время смешения, мин.	6,5
Порядок введения ингредиентов:	0 мин. каучук, 2 мин.; (сульфенамид Ц, стеарин, оксид цинка), 6 мин.; сера, 6,5 мин.; выгрузка.

Смеси латекса натурального каучука и гидрофильного полимера готовили при температуре 20 °С. Сначала готовили раствор абсорбирующего полимера (Na-КМЦ) с концентрацией 7% мас. и дисперсию наноцеллюлозы с концентрацией 3% мас., затем смешивали дисперсию с латексом на мешалке (АА99-0920) со скоростью 600 об/мин в течение 30 минут с получением однородного раствора. Содержание Na-КМЦ и НЦ в смеси варьировали. Полученные смеси сушили в сушильном шкафу при температуре 80°С до постоянной массы и использовали для получения РС методом твердофазного смешения. Резиновые смеси изготавливали в резиносмесителе «Брабендер» согласно рецептуре (табл. 2.6) и параметрам смешения (табл. 2.10). В опытных образцах с уменьшением содержания НК в смеси полимеров эквивалентно снижали количество ингредиентов вулканизирующей группы и активаторов вулканизации.

Двухслойные водонефтенабухающие резины были получены при вулканизации сдублированных слоев базовой резиновой смеси на основе ХПК и опытной резиновой смеси на основе НК/Na-КМЦ/НЦ = 50/48/2 % мас., с толщиной каждого слоя 1 мм.

2.5 Испытания резиновых смесей и их вулканизатов

2.5.1 Исследование кинетики вулканизации

Изучение кинетики вулканизации резиновых смесей проводили согласно ГОСТ 12535-84 на реометре фирмы «Monsanto 100 S» в течение 30 мин при температуре 145 °С для РС на основе натурального каучука и 151 °С для РС на основе ХПК. Основными характеристиками вулканизации являются: минимальный крутящий момент (M_{\min}), дН·м; максимальный крутящий момент (M_{\max}), дН·м; время начала вулканизации (t_s), мин; оптимальное время вулканизации (t_{90}) и скорость вулканизации.

Вулканизацию осуществляли в гидравлическом вулканизационном прессе, температуру и время вулканизации выбирали в соответствии с результатом кинетического исследования. После вулканизации образцы охлаждали при комнатной температуре.

2.5.2 Определение сорбционных характеристик композиций

Степень набухания в жидкостях определяли гравиметрическим методом (ГОСТ Р ИСО 1817-2009). Сначала образцы высушивали в сушильном шкафу в течение 4 ч при 80°С, затем их погружали в различные жидкие среды (дистиллированную воду, пластовую воду и нефть). После выдержки при заданном времени с поверхности испытуемых ВНР удаляли влагу путем промокания фильтровальной бумагой и измеряли массу. Степень набухания (Δm) в жидкостях определяли по формуле:

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

Степень вымывания (X) определяли по формуле:

$$X = \frac{m_0 - m_N}{m_0} \cdot 100, \%$$

где m_0 – начальная масса образца, г;

$m_{\text{наб}}$ – масса набухшего образца, г;

m_N – масса высушенного образца, г.

Для повторного испытания набухания образцов (вторичного набухания), образцы высушивали при температуре 80°C в сушильном шкафу до постоянной массы и повторяли испытания аналогичным образом. Степень вторичного набухания (Δm_2) в жидкостях определяли по формуле:

$$\Delta m_2 = \frac{m_3 - m_N}{m_N} \cdot 100, \%$$

где m_3 – масса образца после вторичного набухания, г;

m_N – масса высушенного образца, г.

2.5.3 Определение физико-механических показателей композиций

Образцы вулканизатов получали в виде пластин толщиной 2 мм. Упруго-прочностные свойства определяли на разрывной машине (INSTRON 5582 – 100kN) по ГОСТ 270-75. Твердость по Шору А оценивали с помощью твердомера ТШ-200 согласно ГОСТ 263-75.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Получение и характеристики наноцеллюлозы из бамбука

С целью определения оптимальных условий сульфатной варки бамбука были проведены исследования влияния количества гидроксида натрия (и соответственно сульфида натрия) на выход целлюлозы (рисунок 3.1).

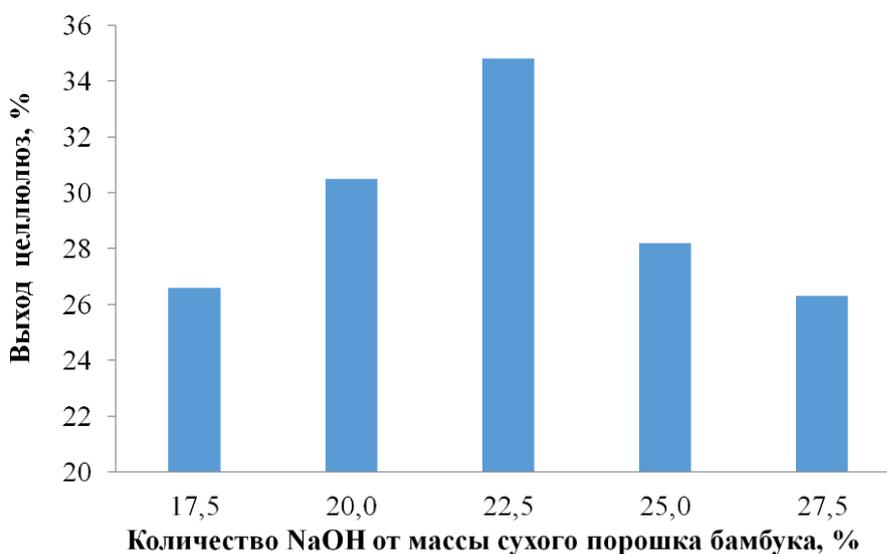


Рисунок 3.1 – Зависимость выхода целлюлозы от количества NaOH

Установлено, что зависимость выхода целлюлозы от количества гидроксида натрия и соответственно сульфида натрия носит экстремальный характер с максимумом на кривой в области количества NaOH = 22,5 % от массы сухого порошка бамбука. Выход целлюлозы при этом составляет 34,8 %. При дальнейшем увеличении дозировки щелочи выход микроцеллюлозы снижается. Это можно объяснить частичной деструкцией или растворением целлюлозы. Таким образом, оптимальное количество гидроксида натрия для щелочной делигнификации бамбука составляет 22,5% от массы сухого порошка бамбука.

На рисунке 3.2 показано СЭМ-изображение целлюлозных волокон после сульфатной варки. Присутствие множества мелких шипов на волокнах целлюлозы можно объяснить относительно большим количеством необработанного лигнина,

остающегося в процессе сульфатной варки. Бамбуковое целлюлозное волокно длиннее древесного волокна, имеет большую удельную поверхность, множество маленьких кисточек и множество маленьких пучков волокон.

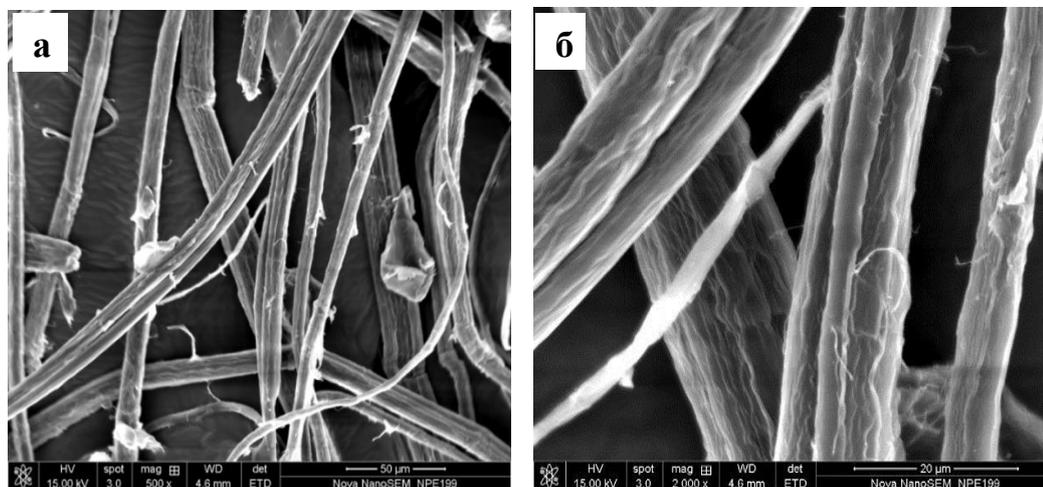


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображение целлюлозных волокон из бамбука после сульфатной варки (увеличение: (а) 500×; (б) 2 000×)

В процессе получения наноцеллюлозы происходит изменение цвета образцов (рис. 3.3). Исходный образец бамбука представляет собой грубые, жесткие, бежевого цвета волокна (рис. 3.3 а), которые после сульфатной варки превращаются в темно-бежевые волокна (рис. 3.3 б). После отбеливания конечный продукт имеет белый цвет, является пористым и однородным по размеру (рис. 3.3 в). Этот результат доказывает, что большая часть лигнина была удалена, а целлюлоза была успешно очищена. Затем вследствие кислотного гидролиза отбеленной целлюлозы и последующего диспергирования с помощью ультразвука была получена дисперсия наноцеллюлозы (рис. 3.3 г).

В состав исходного бамбука входит: α -целлюлоза - 49,7 % мас., лигнин - 17,2 % мас. и зола - 3,5% мас. (табл. 3.1). После сульфатной варки бамбука содержание α -целлюлозы увеличивается и снижается содержание лигнина и золы (табл. 3.1). Щелочная обработка разрушает клеточную стенку, поскольку щелочь растворяет гемицеллюлозу и лигнин путем гидролиза сложных эфиров урсонной и уксусной кислот. В процессе отбеливания удаляется большая часть лигнина и

других примесей: содержание лигнина резко уменьшилось от 17,2 до 4,4 % мас., а содержание целлюлозы увеличилось до 87,5 % мас.

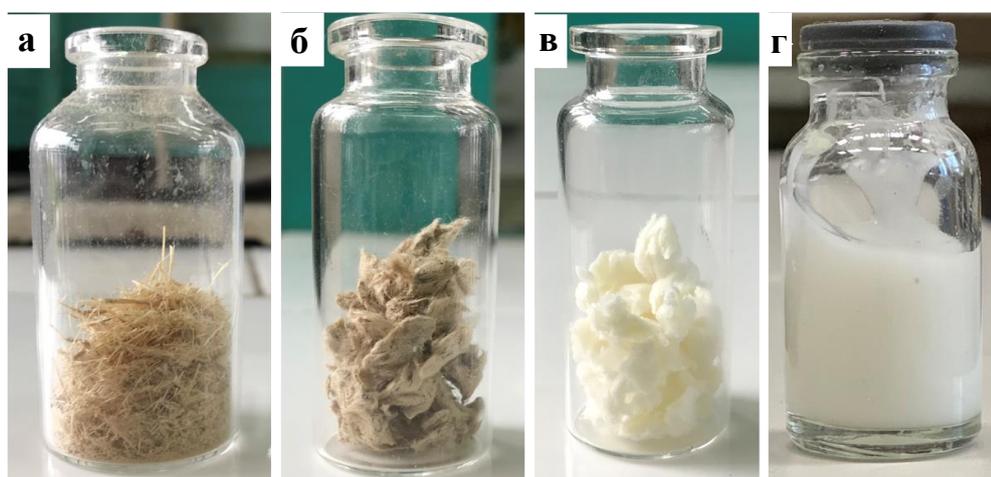


Рисунок 3.3 – а) исходное сырье - бамбук; б) целлюлоза после сульфатной варки; в) целлюлоза после отбеливания; г) водная дисперсия наноцеллюлозы (10 % мас.)

Таблица 3.1 – Изменение состава целлюлозы из бамбука в процессе ее сульфатной варки (количество гидроксида натрия 22,5 % от массы сухого порошка бамбука)

№	Процесс обработки	Массовая доля α- целлюлозы, %	Массовая доля лигнина, %	Массовая доля золы, %
1	Без обработки	49,7	17,2	3,5
2	Сульфатная варка	75,7	11,1	1,1
3	После отбеливания	87,5	4,4	0,8

На рисунке 3.4 показано СЭМ-изображение целлюлозных волокон после второй стадии их обработки – отбеливания растворами гидроксида натрия и пероксида водорода. Видно, что поверхность волокон целлюлозы становится более гладкой, мелкие шипы на волокнах исчезают, что свидетельствует о значительном снижении количества лигнина в процессе отбеливания.

Как известно, интенсивный гидролиз целлюлозы происходит при высокой температуре под действием минеральных кислот. В кислой среде пероксид водорода гидролизуется с образованием катионов OH^+ , которые могут

привлекать сульфат-анионы, таким образом освобождая поверхность целлюлозных волокон и активируя макромолекулы целлюлозы к гидролизу. Причем при высокой температуре пероксид водорода, проникая вовнутрь целлюлозных волокон, разлагается с образованием кислорода, который может сильно отталкивать волокна друг от друга, что также способствует их фибрированию.

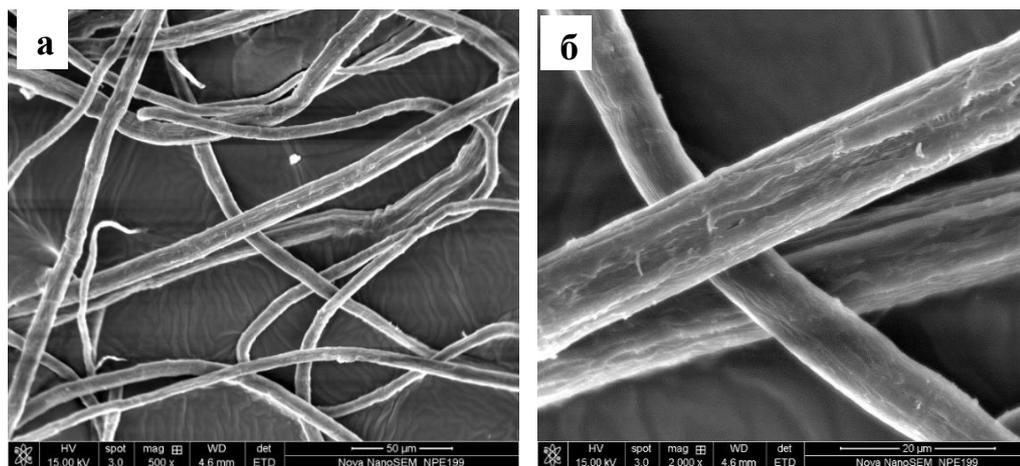


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображение целлюлозных волокон из бамбука после отбеливания (увеличение: (а) 500×; (б) 2 000×)

Для определения влияния количества пероксида водорода на процесс получения наноцеллюлозы из бамбука (третья стадия обработки) проводили кислотный гидролиз при варьировании количества H_2O_2 в диапазоне 0-3 % от массы отбеленной целлюлозы. СЭМ-изображения образцов наногелей приведены на рисунке 3.5. В образце, полученном без использования H_2O_2 (рис. 3.5а), появление наноразмерных частиц не наблюдается. При использовании H_2O_2 в количестве 1% (рис. 3.5б) начинают появляться микрочастицы, но большая часть остается негидролизованной. При использовании H_2O_2 в количестве 3% (рис. 3.5в) наблюдается появление большого количества частиц размером от 80 до 120 нм, между которыми имеется четкое разделение. Таким образом, с помощью приведенных выше изображений можно подтвердить, что H_2O_2 влияет на процесс получения наноцеллюлозы. Увеличение количества пероксида водорода выше 3

% от массы отбеленной целлюлозы приводит к повышению давления в реакторе (автоклаве). Поэтому для дальнейших исследований оптимальное количество H_2O_2 составляет 3% от массы отбеленной целлюлозы.

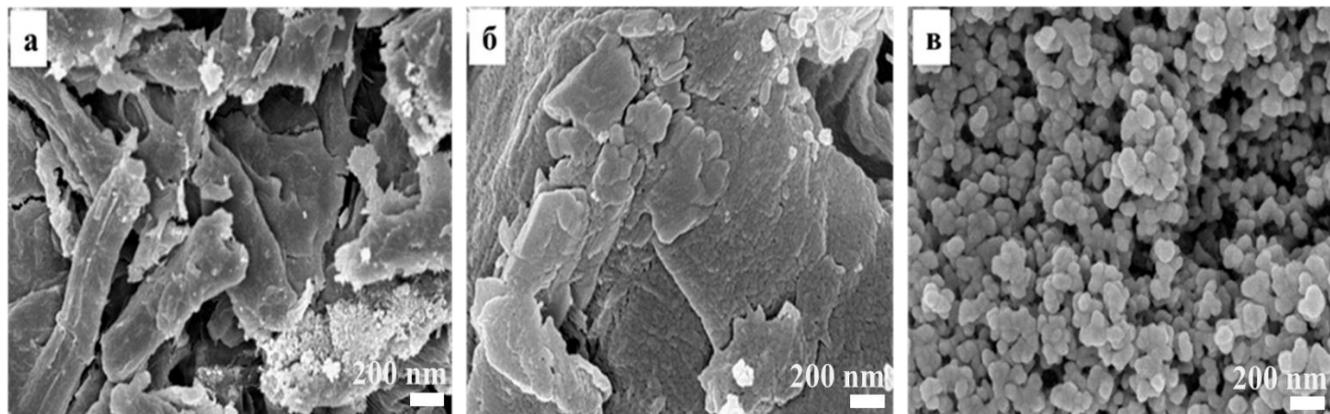


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображение образцов, полученных при гидролизе целлюлозы ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ ч}$) с разным количеством H_2O_2 , в % от массы отбеленной целлюлозы: **а** - 0; **б** - 1; **в** - 3

Так как кислотный гидролиз проводится при нагревании, то необходимо было определить оптимальную температуру, оцениваемую по выходу наноцеллюлозы. На рисунке 3.6 представлены СЭМ-изображения полученных образцов наноцеллюлозы при изменении температуры в диапазоне 120-150 $^{\circ}\text{C}$ [141-142].

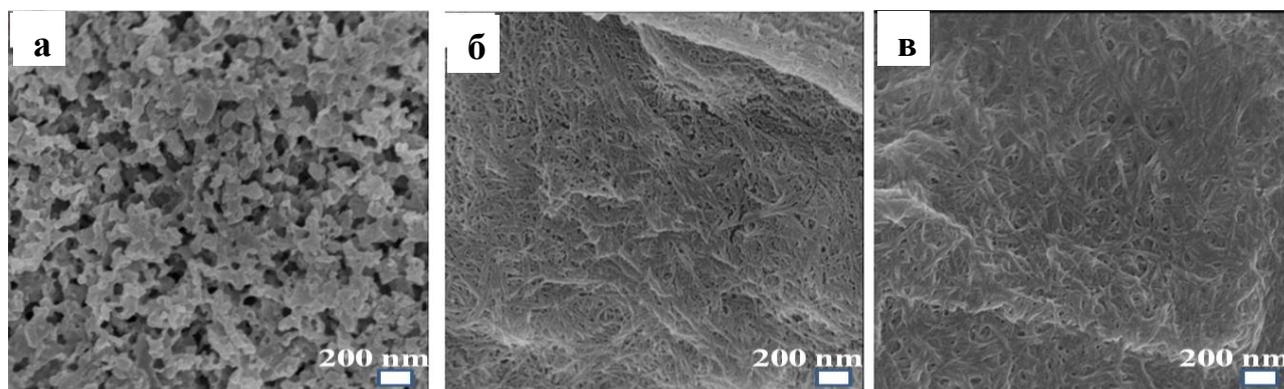


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображение образцов, полученных при гидролизе целлюлозы ($\tau = 3\text{ ч}$, 3 % H_2O_2 , 0,75% H_2SO_4 от массы отбеленной целлюлозы) [141-142]:
(а) 120 $^{\circ}\text{C}$, (б) 140 $^{\circ}\text{C}$, (в) 150 $^{\circ}\text{C}$

При температуре 120 °С появляются наноразмерные частицы, но связи между ними еще присутствуют, что свидетельствует о неполном гидролизе целлюлозы (рис. 3.6а). При температуре 140 °С наряду с наноразмерными частицами имеются агломерированные области (рис. 3.6б). При 150 °С (рис. 3.6в) происходит более тщательное разделение частиц, которые имеют поперечный размер волокон в диапазоне 20-100 нм. Таким образом, чем выше температура кислотного гидролиза, тем легче происходит преобразование микроцеллюлозы в наноформу.

Однако, выход микро- и наночастиц целлюлозы при повышении температуры снижается (рисунок 3.7), и при T= 170 °С выход составляет всего 23,3 %. Возможно, это связано с более глубокой степенью гидролиза целлюлозы с получением глюкозы [143]. Поэтому для дальнейших исследований за оптимальную температуру нами принята температура 150 °С.

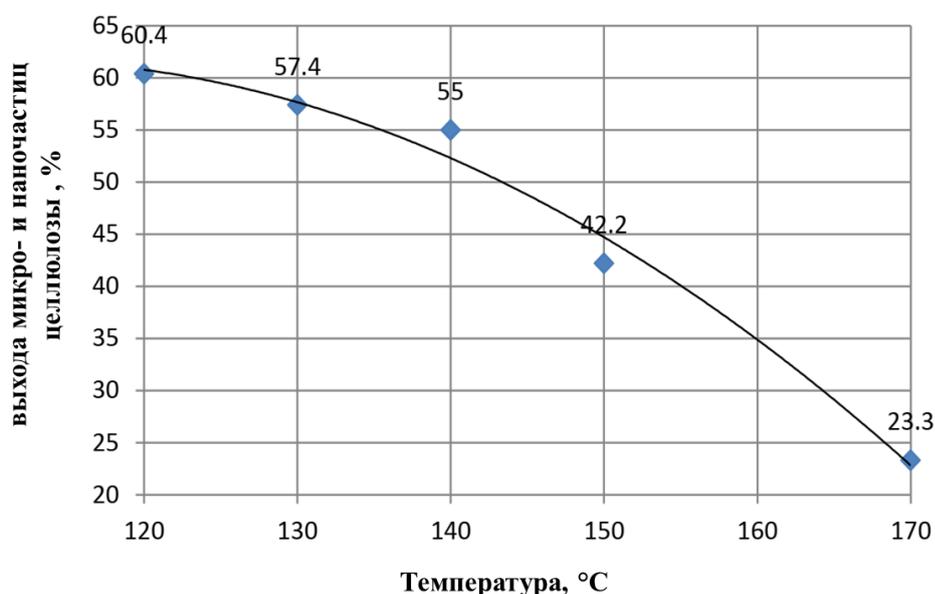


Рисунок 3.7 – Зависимость выхода микро- и наночастиц целлюлозы от температуры кислотного гидролиза

Влияние времени кислотного гидролиза на морфологию наноцеллюлозы из бамбука представлено на рисунке 3.8 [142-144]. Видно, что при гидролизе в течение 1 ч появление наночастиц не ярко выражено, но волокно начало

гидролизуются (рис. 3.8а). Однако частицы по-прежнему связаны друг с другом, что свидетельствует о неполном гидролизе целлюлозы. При времени гидролиза 2 ч (рис. 3.8б) появляются наноразмерные частицы, но еще имеются агломерированные области. При 3 ч (рис. 3.8в) происходит более тщательное разделение частиц, которые имеют поперечный размер волокон в диапазоне 20-100 нм. Согласно Н. Хие [145] при кислотном гидролизе целлюлозы при определенных условиях происходит чрезмерное разрушение не только аморфной области, но и кристаллической части материала, что приводит к полному гидролизу целлюлозы и снижению выхода наноцеллюлозы. Таким образом, оптимальное время реакции гидролиза целлюлозы из бамбука составляет 3 ч.

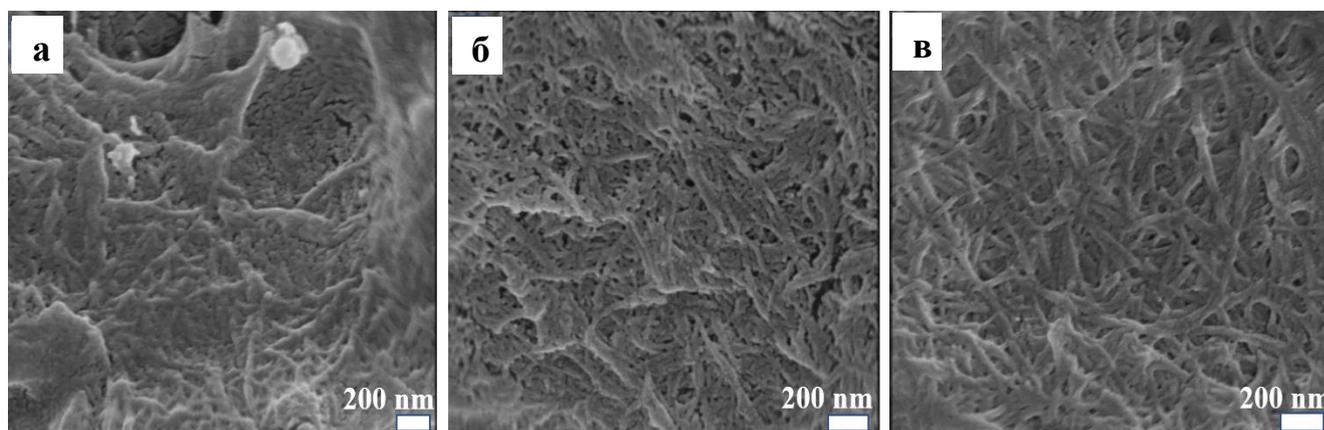


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображение образцов, полученных при гидролизе целлюлозы ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 % H_2O_2 , 0,75% H_2SO_4 от массы отбеленной целлюлозы) [142 144]:
(а) 1 ч, (б) 2 ч, (в) 3 ч

Для исследования структурных изменений бамбука после обработки щелочью и кислотного гидролиза использовалась ИК-Фурье-спектроскопия. На ИК-спектрах (рис. 3.9) [142] всех образцов присутствуют колебания, характерные для функциональных групп целлюлозы: в диапазоне волновых чисел 3340 см^{-1} имеется широкая полоса поглощения, которая характеризует колебания свободной ОН-группы в молекулах целлюлозы [146]. Полоса поглощения, расположенная при 2900 см^{-1} , ответственна за колебания CH_2 -групп в β -глюкозидных кольцах молекулы целлюлозы [147], и ее интенсивность

увеличивается по мере ее обработки (рис. 3.9 в). Колебание при волновом числе 1640 см^{-1} характерно для деформационных колебаний ОН-групп [148]. Наблюдаемый пик при волновом числе 1054 см^{-1} связан с асимметричными деформационными колебаниями связи С-О-С в пиранозном кольце. Пик при 902 см^{-1} связан с колебанием С-Н-связи в целлюлозе (колебание, характерное для аномера β -глюкозидов) [149].

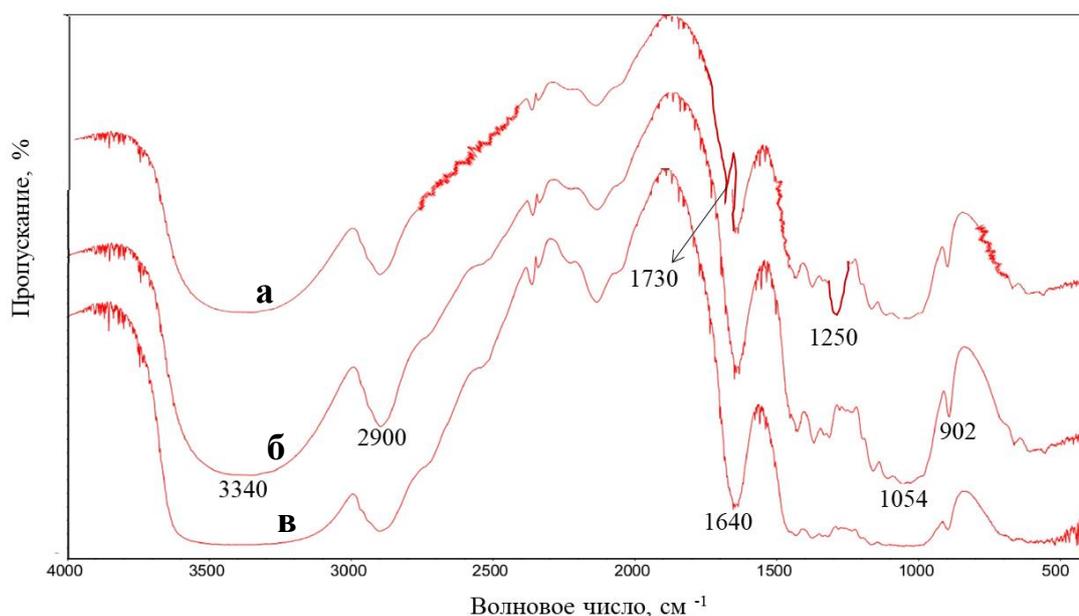


Рисунок 3.9 – ИК-спектры порошков: **(а)** исходного бамбука; **(б)** целлюлозы после отбеливания; **(в)** наноцеллюлозы, полученной из целлюлозы кислотным гидролизом [142]

В целом ИК-спектры исходного бамбука, полученной из него целлюлозы и наноцеллюлозы не сильно отличаются. Однако в ИК-спектре исходного порошка бамбука наблюдаются колебания связей, характерных для лигнина и гемицеллюлозы (рис. 3.9а), но такие колебания отсутствуют в ИК-спектрах целлюлозы и наноцеллюлозы (рис. 3.9б,в). В частности, в исходном бамбуке из-за присутствия в нем лигнина имеется полоса поглощения при 1730 см^{-1} , связанная с колебанием ароматического кольца, а ацетильные или уроновые эфирные группы гемицеллюлозы обычно проявляются в области $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ [150]. Пик при волновом числе 1250 см^{-1} характеризует валентные колебания арильной группы в

лигнине [151]. Отсутствие соответствующих пиков в отбеленных и кислотнo-гидролизованных волокнах указывает на полное удаление лигнина [151] и гемицеллюлозы на различных стадиях обработки. ИК-спектры наноцеллюлозы и отбеленной целлюлозы идентичны, т.к. гидролиз не оказывает влияния на изменение функциональных групп, присутствующих в целлюлозе.

Изменение кристаллической структуры исходного бамбука в процессе его переработки видно из рентгенограммы (рис. 3.10) [142]. При получении наноцеллюлозы путем кислотного гидролиза целлюлозы аморфные структуры ее разрушаются. В результате повышается кристалличность материала, и по кристалличности материала можно оценить процесс изготовления нанокристаллов целлюлозы.

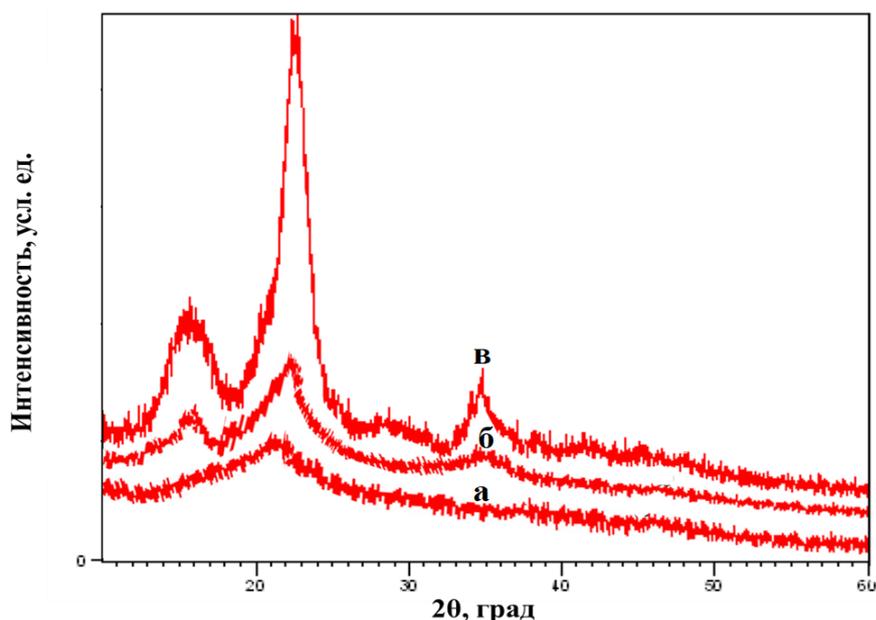


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы порошков:(а) исходного бамбука; (б) целлюлозы, полученной после сульфатной варки бамбука; (в) наноцеллюлозы [142]

На типичную структуру целлюлозы указывают два сильных пика, наблюдаемых при 2θ : $16,8^\circ$ и $22,6^\circ$, которые относятся к кристаллографическим плоскостям (200) и (110), соответственно. Исходный бамбук имеет тупые пики кристаллов (кривая а, рис. 3.10) и низкую интенсивность, кристалличность составляет 28,4 %. После очистки от лигнина и гемицеллюлозы кристалличность

целлюлозы увеличилась до 49,4 % (кривая б, рис. 3.10). Кристаллические пики наноцеллюлозы при угловых значениях 2θ равны $14,8^\circ$; $22,6^\circ$ и $34,4^\circ$ и проявляются четко. Интенсивный и острый дифракционный пик $22,6^\circ$ достигает кристалличности 74,3%. Это доказывает, что после кислотного гидролиза аморфные участки в целлюлозе растворились, остались только кристаллические участки, поэтому полученная наноцеллюлоза имеет гораздо более высокую степень кристалличности. Тенденция к увеличению кристалличности после каждой стадии обработки еще раз доказывает, что компоненты гемицеллюлозы и лигнина из бамбука были практически удалены.

Увеличение степени кристалличности в наноцеллюлозе может привести к повышению ее термостабильности по сравнению с целлюлозой. На рис. 3.11 представлены термогравиметрические кривые исходного бамбука, целлюлозы и кристаллов наноцеллюлозы.

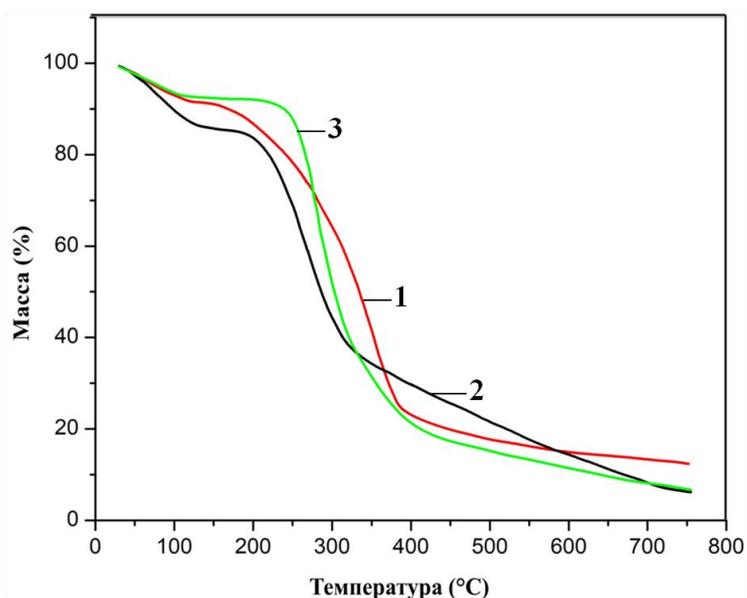


Рисунок 3.11 – ТГА-кривые порошков: (1) исходного бамбука; (2) целлюлозы, полученной после сульфатной варки бамбука; (3) наноцеллюлозы

Потеря массы всех образцов при 70-110 °C связана с испарением влаги с их поверхности. Температура начала разложения исходного порошка бамбука составляет 140 °C, целлюлозы – 200 °C и кристаллов наноцеллюлозы – 240 °C.

Температура начала разложения наноцеллюлозы выше, потому что из наноцеллюлозы удалена аморфная часть, а оставившиеся, в основном, кристаллические области имеют более упорядоченную структуру и характеризуются лучшей термостойкостью. В связи с этим наноцеллюлозу можно использовать в качестве армирующего материала в композитных (резиновых) материалах для повышения жесткости и термостойкости.

3.2 Получение резин на основе натурального каучука, модифицированного наноцеллюлозой методом жидкофазного совмещения

Большинство наноармирующих материалов на биологической основе обычно доступны в виде жидких дисперсий для сохранения их размерной стабильности, как в случае с водной дисперсией наноцеллюлозы [152]. Следовательно, можно предположить, что совмещение водной дисперсии наноцеллюлозы с латексом НК обеспечит лучшее диспергирование наноармирующего материала в полимерной матрице.

Степень диспергирования наполнителя в латексе сильно влияет на свойства резиновой смеси до и после вулканизации. Для исследования влияния концентрации НЦ в дисперсии, используемой для модификации латекса НК, были приготовлены образцы НЦ в дисперсии с различным содержанием. Для этого исходную дисперсию НЦ (20 % мас.) разбавляли дистиллированной водой до образования дисперсий различной концентрации. Наноцеллюлоза – полимер, поэтому динамическая вязкость его дисперсий даже при низких концентрациях имеет высокие значения (табл. 3.2). При постепенном увеличении концентрации НЦ в дисперсии от 1 до 5 % мас. вязкость сильно повышается (от 20 сП до 10200 сП). Варьирование концентрации НЦ приводит к изменению динамической вязкости дисперсии НЦ, поэтому для определения оптимальной концентрации НЦ для модифицирования натурального каучука проводили физико-механические испытания резин. Первоначально для этого готовили водную дисперсию наноцеллюлозы с различной концентрацией (1, 3, 5 % мас.), после чего

дисперсию НЦ смешивали с латексом натурального каучука с помощью мешалки (АА99-0920) в течение 30 мин. со скоростью 600 об/мин. с получением однородной дисперсии. Содержание наноцеллюлозы во всех полимерных смесях составило 5% мас. Далее полученные смеси высушивали в термошкафу при температуре 80°C до постоянной массы.

Таблица 3.2 – Динамическая вязкость дисперсий наноцеллюлозы в зависимости от ее концентрации

Концентрация НЦ в дисперсии, % мас.	Динамическая вязкость, сП
1	20
3	1200
5	10200

На рисунке 3.12 приведены изображения полимерной смеси НК/НЦ = 95/5 (% мас.) до высушивания (рис. 3.12 а) и после высушивания (рис. 3.12 б), из которого видно, что полученная смесь имеет гладкую поверхность, без осадков.

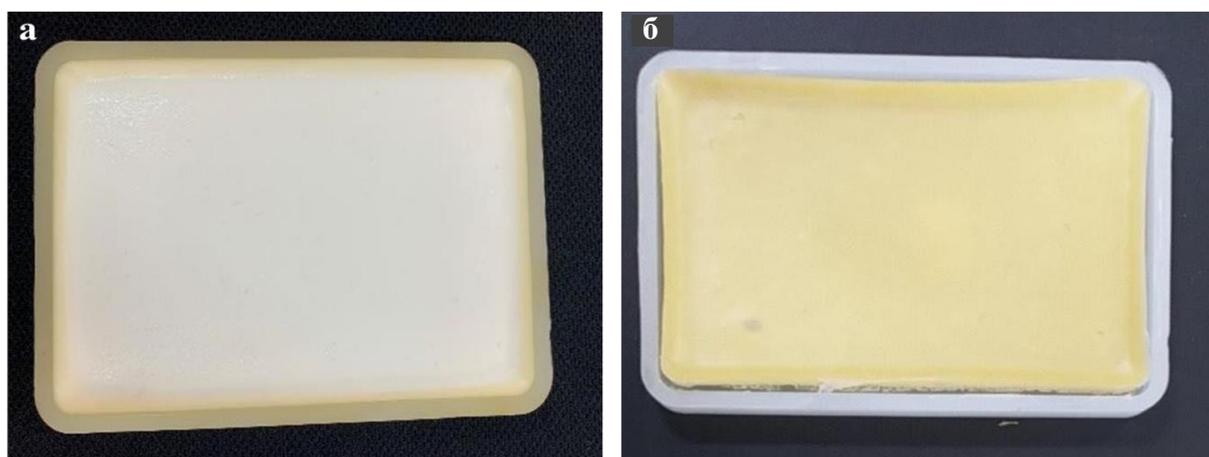


Рисунок 3.12 – Изображение полимерной смеси на основе НК/НЦ = 95/5 (% мас.) после смешивания (а) и полученной пленки после высушивания (б)

Кривые «Напряжение – деформация» пленок НК, модифицированных НЦ в количестве 5 % мас., явно отличаются от вида кривых контрольной пленки, не содержащей НЦ (рис. 3.13). Варьирование концентрации НЦ в дисперсии

приводит к получению полимерных пленок различной прочности: при концентрации НЦ 3% мас. получается самое высокое напряжение пленки НК/НЦ = 95/5 мас.% и составляет 0,61 МПа, что на 20 % выше, чем у образца с концентрацией 1% мас., и на 33% выше, чем у образца с концентрацией 5 % мас. Это можно объяснить тем, что дисперсия НЦ с концентрацией 3% мас. имеет вязкость 1200 сП (согласно таблице 3.2), которая наиболее близка к вязкости латекса натурального каучука [1000-1500] сП [153], поэтому совмещение полимеров происходит лучше, и, следовательно, эта пленка обладает самой высокой прочностью при растяжении. Таким образом, для дальнейших исследований выбрана дисперсия nanoцеллюлозы с концентрацией 3 % мас.

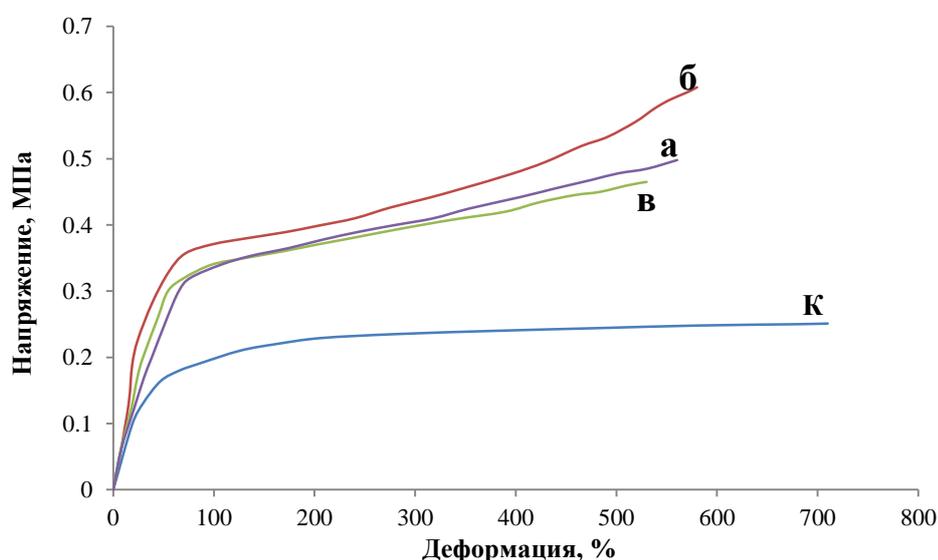


Рисунок 3.13 – Кривые «Напряжение – деформация» пленок НК/НЦ=95/5 (% мас.). Дисперсия НЦ с различной исходной концентрацией НЦ (% мас.):
к – контроль (без НЦ); **а** – 1; **б** – 3; **в** – 5

Полученные результаты дают основание предположить, что присутствие НЦ в НК позволит улучшить механические свойства композитов на его основе. Для модификации натурального каучука количество nanoцеллюлозы в виде 3 % мас. дисперсии варьировали от 0 до 7 % мас. На основе НК, модифицированного 3-ной % дисперсией nanoцеллюлозы, получены резиновые смеси и вулканизаты, рецептура которых представлена в табл. 2.6.

Одним из важных вопросов при модификации резин является влияние добавленных компонентов на характеристики вулканизации и прочностные свойства резин. Это значит, что параметры процесса вулканизации и структура формируемой трехмерной сетки не должны ухудшаться при изменении рецептуры. В таблице 3.3 представлены реометрические характеристики резиновых смесей при температуре 145 °С.

Таблица 3.3 – Реометрические свойства резиновых смесей на основе НК, модифицированного НЦ методом жидкофазного совмещения в виде 3 % мас. дисперсии

Номер образца	Количество НЦ в смеси (НК/НЦ), % мас.	Вулканизационные характеристики					
		$M_{\text{мин}}$, дН·м	$M_{\text{макс}}$, дН·м	ΔM , дН·м	M_{90} , дН·м	t_s , мин	t_{90} , мин
Контроль	-	2,20	13,56	11,36	12,44	2,5	7,30
1	1	2,28	14,70	12,42	13,48	2,34	7,26
2	2	2,33	14,98	12,65	13,74	2,21	7,22
3	3	2,36	15,35	12,99	14,08	2,12	7,17
4	4	2,44	15,82	13,38	14,51	2,04	7,15
5	5	2,49	16,45	13,96	15,09	1,92	7,11
6	6	2,51	17,82	15,31	16,34	1,88	7,08
7	7	2,54	18,36	15,81	16,84	1,84	7,05

Примечание: $M_{\text{мин}}$ и $M_{\text{макс}}$ – максимальный и минимальный крутящие моменты; t_s и t_{90} – время начала и оптимума вулканизации; $\Delta M = M_{\text{макс}} - M_{\text{мин}}$; M_{90} – значение крутящего момента при оптимальном времени вулканизации.

Анализ данных кинетики вулканизации (табл. 3.3) показал, что введение НЦ практически не оказывает существенного влияния на процесс вулканизации. Максимальный крутящий момент ($M_{\text{макс}}$) постепенно увеличивается при повышении содержания наполнителя. Это может быть связано с добавлением жесткого наполнителя – наноцеллюлозы – в резиновую матрицу, который препятствует подвижности каучуковых цепей. Кроме того, наноразмеры и большая площадь поверхности НЦ ограничивают подвижность цепей НК в

результате захвата каучуковых цепей между макромолекулами НЦ, что увеличивает $M_{\text{макс}}$ и приводит к увеличению твердости нанокомпозитов [154]. НЦ не оказала существенного влияния на оптимальное время вулканизации (t_{90}), возможно, это связано с ее низким содержанием в резиновой смеси.

Кривые «Напряжение – деформация» нанокомпозитов представлены на рисунке 3.14. Резины на основе НК продемонстрировали эластичное нелинейное поведение, типичное для аморфных полимеров, при котором при температуре ниже их температуры стеклования напряжение постоянно увеличивается с повышением их деформации. Видно (рис. 3.14) [155], что все кривые по форме похожи друг на друга; при деформации выше 550 % происходит резкое увеличение напряжения вплоть до разрыва, которое было вызвано деформационно-индуцированной кристаллизацией во время фазы быстрого растяжения. Повышение содержания НЦ в резине приводит к увеличению наклонов кривых, но не изменяет поведение при растяжении нанокомпозитов.

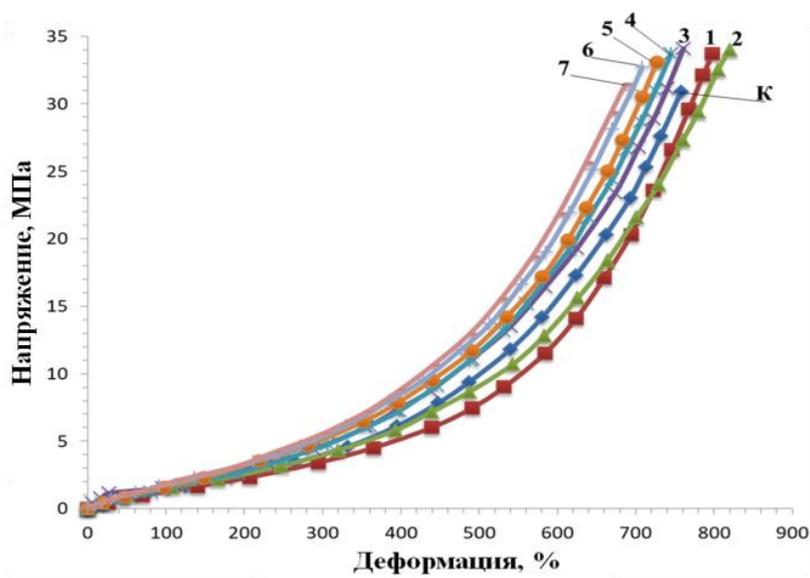


Рисунок 3.14 – Кривые «Напряжение – деформация» резин на основе НК, модифицированного различным количеством НЦ (в % мас.):
К – контроль; 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; 6 – 6; 7 – 7 [155]

Исследование физико-механических свойств полученных нанокомпозитов показало, что при содержании НЦ 2-3% мас. условная прочность при растяжении

имеет наивысшие значения и увеличивается на 13% относительно контрольного образца (таблица 3.4). Эти результаты обусловлены усиливающим эффектом НЦ, что обеспечивает более высокую прочность. Аналогичные результаты получены авторами [154], сообщающими о нанокompозитах на основе НК с наноармированием на биологической основе, такими, как волокна хитина, нанокристаллы крахмала, волокна целлюлозы, выделенные из стержня пальмы, сизаля и багассы. Эти композиты обладают комплексом улучшенных свойств по сравнению с контрольными образцами.

Таблица 3.4 – Физико-механические свойства резин на основе НК, модифицированного НЦ методом жидкофазного совмещения

Наименование показателя	Номер рецептуры							
	Контроль-ный образец	Содержание НЦ в смеси (НК/НЦ), % мас.						
		1	2	3	4	5	6	7
Условная прочность при растяжении, МПа	30,2	33,3	34,2	34,3	33,7	33,1	32,7	31,1
Относительное удлинение при разрыве, %	755	795	820	770	745	727	708	686
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	19,4	20,5	23,3	23,5	24,0	24,3	24,8	25,4
Твердость по Шору А, ед. Муни	44,3	48,0	48,4	49,1	49,5	50,0	52,0	53,0

Добавление НЦ к НК, возможно, приводит к образованию перколяционной сетки внутри полимерной матрицы и межфазному взаимодействию между эластомером и НЦ [156]. Взаимодействия в НЦ-НЦ и НК-НЦ отвечают за повышение прочностных свойств получаемых композитов. При повышении содержания НЦ до 7 % мас. условная прочность и относительное удлинение постепенно снижаются. Это можно объяснить возможным ограничением подвижности полимерной цепи вблизи нанокристаллов [157]. Твердость

представляет суммарный эффект от содержания наполнителя и степени сшивания. Рост содержания НЦ в вулканизатах приводит к увеличению их твердости, что объясняется относительно высокой твердостью использованной НЦ [155].

Улучшение свойств композитов, содержащих оптимальное количество НЦ (2-3 % мас. в НК), возможно, связано с лучшим диспергированием ингредиентов. С этой целью проведены исследования морфологии среза поверхности вулканизатов на основе смеси НК/НЦ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 3.15) [155].

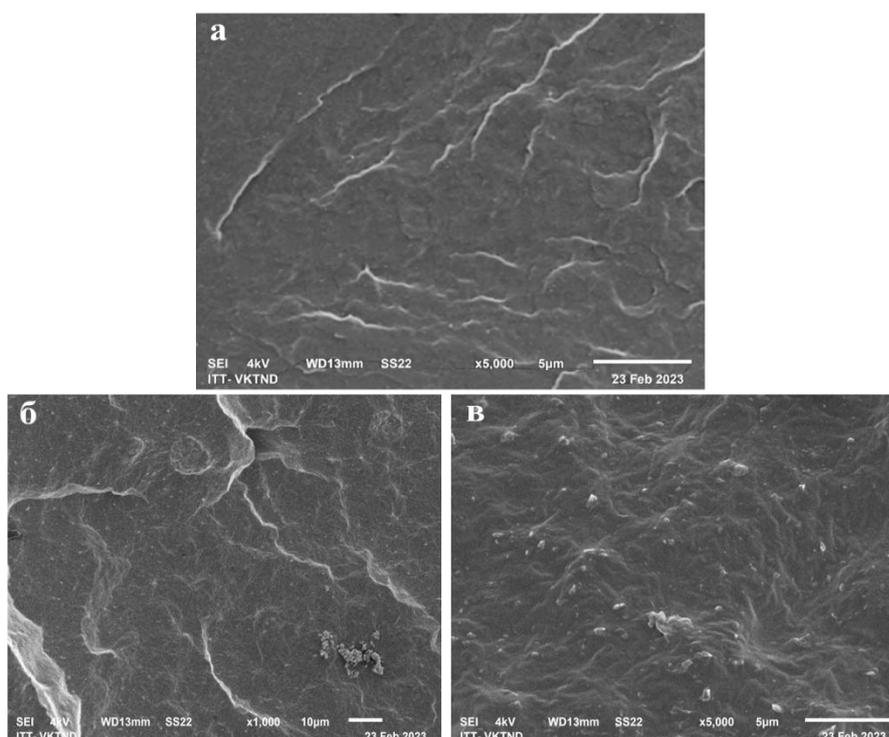


Рисунок 3.15 – СЭМ-изображение среза поверхности вулканизатов на основе: НК (а x5000) и НК/НЦ с содержанием НЦ 3 % мас. (б x1000), (в x5000) [155]

В композитах на основе НК/НЦ (рис. 3.15в) в отличие от контрольного образца (рис. 3.15а) имеются белые пятна, отнесенные к наноцеллюлозе, которые равномерно диспергированы в матрице НК без существенной агломерации. Об эксфолиации НЦ в процессе ее жидкофазного совмещения в латексе НК и соответственно в каучуковой матрице свидетельствуют данные рентгенографического анализа (рис. 3.16). При добавлении НЦ структура НК

меняется в сторону меньшей упорядоченности, о чем свидетельствует снижение интенсивности пика на дифрактограмме (рис. 3.16 б). Отсутствие дифракционного пика в области $22,6^\circ$ (см. рис. 3.10), характерного для НЦ, в рентгенограмме резины на основе НК/НЦ (рис. 3.16 б) подтверждает эксфолиацию НЦ в каучуковой матрице. Вследствие этого происходит армирование вулканизата и увеличение его прочности (см. рис. 3.14).

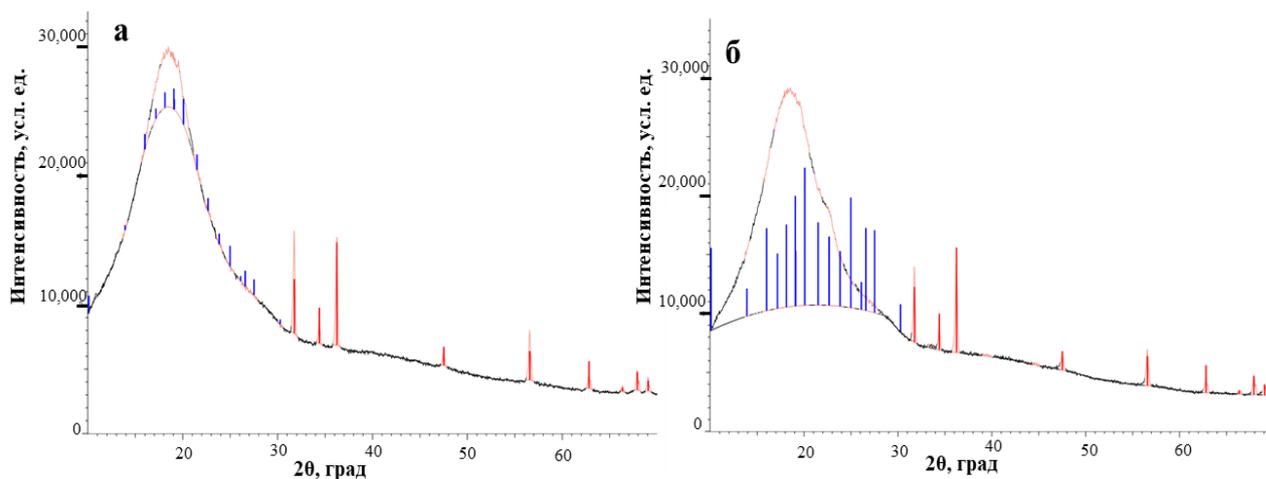


Рисунок 3.16 – Дифрактограммы резин на основе НК, содержащих НЦ (в % мас.): **а** – 0; **б** – 2

Термические свойства НЦ и резин на основе смеси НК/НЦ были исследованы с помощью термогравиметрического анализа (рисунок 3.17) [155]. Температура начала потери массы кристаллов наноцеллюлозы составляет 240°C . Основное разложение всех резин на основе НК колеблется в диапазоне $250\text{--}450^\circ\text{C}$ и связано с разрывом связей в полимерной цепи и поперечных связей [158]. После термического разложения остаточное содержание золы образцов НЦ составляет $\sim 10\%$ мас., что превышает аналогичные значения у образцов резин 2,3,4,5 ($\sim 3\%$ мас. %). В нанокompозитах механизм разложения довольно сложен из-за гомогенного распределения наполнителей в латексной фазе и образовавшейся сложной сетки Zn/целлюлоза [158].

Процесс разложения композитов условно можно разделить на две стадии. На первой стадии происходит разрушение полимерной цепи и поперечных связей

до отрезков цепи с меньшей молекулярной массой и, возможно, мономеров, а на второй стадии - улетучивание продуктов, образовавшихся на первой стадии. Температура начала интенсивного разложения ($T_{н.р.}$) нанокмозитов, содержащих 2 % мас. НЦ, немного выше ($T_{н.р.} \sim 349^\circ\text{C}$), чем у контрольной резины на основе НК ($T_{н.р.} \sim 330^\circ\text{C}$), затем с увеличением содержания нанокеллюлозы она смещается в сторону более низких температур. Присутствие кислорода в основной и в боковой цепях целлюлозы создает благоприятную среду для термического разложения нанокмозита при более низкой температуре. Основным элементом термического разложения НК являются изопреновые звенья.

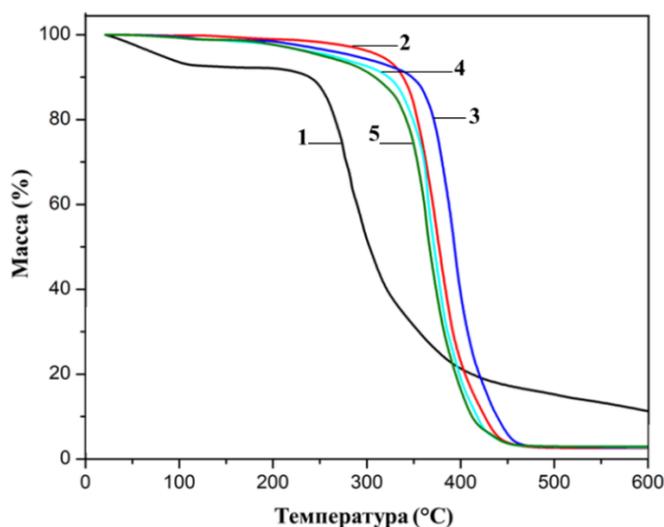


Рисунок 3.17 – Кривые ТГА нанокеллюлозы (1) и резины на основе НК, содержащих НЦ (в % мас.): 2 – 0; 3 – 2; 4 – 5; 5 – 7 [155]

Нанокеллюлоза является гидрофильным полимером, и ее введение в гидрофобный каучук изменяет способность композитов к набуханию в воде. Исследование степени набухания нанокмозитов в дистиллированной воде в зависимости от содержания НЦ (рис. 3.18) показали, что контрольный образец практически не набухает в дистиллированной воде.

Наличие НЦ и увеличение его содержания приводит к повышению степени набухания резиновой матрицы вследствие гидрофильной природы НЦ. Степень

набухания нанокompозитов в дистиллированной воде является низкой, и максимальная степень набухания составляет 5,1% при содержании НЦ 7% мас.

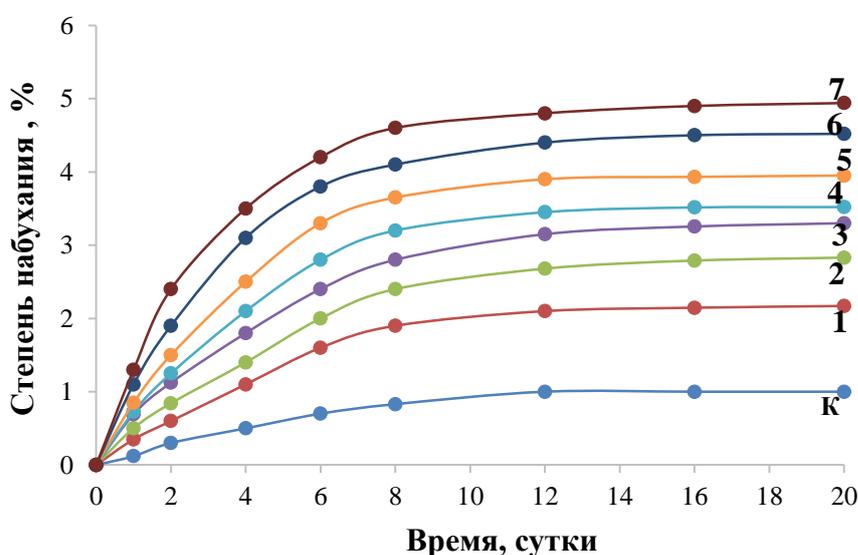


Рисунок 3.18 – Степень набухания нанокompозитов на основе НК в дистиллированной воде в зависимости от содержания НЦ (в % мас.):

К – контроль; 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; 6 – 6; 7 – 7

3.3 Разработка состава водонепропускающих резин для пакеров, определение физико-механических свойств и сорбционных характеристик

На сегодняшний день в технологиях нефтедобычи набухающие пакеры все больше используются для ограничения межпластовых перетоков и разобщения пластов. Для пакеров уплотнительные элементы изготовлены из водонепропускающих резин, способствующих увеличению массы и объема в результате контакта с определенными жидкостями (вода, нефть). Кроме того, эти материалы нашли применение для герметизации стыков в трубопроводах, сантехнических приспособлениях и других областях, где требуются материалы, расширяющиеся при контакте с жидкостью.

Когда стоит выбор исходных веществ для изготовления водонепропускающих материалов необходимо учитывать способность к набуханию и сопротивление растворению в нефти. В качестве каучуков для

приготовления водонефтенабухающей композиции были выбраны хлоропреновый каучук и натуральный каучук. В качестве гидросорбционных компонентов служили Na-КМЦ, ПАА, аквасин (АКВ), крахмал, порошки: соломы арахиса, шелухи орехов арахиса и тапиоки. Согласно патентной и научно-технической литературе можно сделать вывод, что минимальное содержание САП в ВНР составляет 50 % мас.

При смешивании гидросорбционных компонентов в резиновых смесях в резиносмесителе «Брабендер» было обнаружено, что Na-КМЦ, крахмал и тапиока хорошо смешиваются с резиновой смесью на основе хлоропренового каучука и натурального каучука, а при смешении с ПАА, аквасином наблюдается неравномерное диспергирование в резиновой матрице из-за их технологической несовместимости.

В таблице 3.5 представлены реометрические характеристики резиновых смесей для хлоропренового каучука при температуре вулканизации 150 °С, а для натурального каучука – при температуре вулканизации 145 °С.

Таблица 3.5 – Реометрические свойства РС на основе эластомеров и Na-КМЦ, полученных методом твердофазного смешения

№	ВНР на основе РС/Na-КМЦ (% мас.)	Вулканизационные характеристики					
		M _{мин} , дН·м	M _{макс} , дН·м	ΔM, дН·м	M ₉₀ , дН·м	t _s , мин	t ₉₀ , мин
1	ХПК /Na-КМЦ = 100/0	14,3	58,4	44,1	54,0	1,5	21,2
2	ХПК /Na-КМЦ = 60/40	22,3	52,3	30,0	49,3	1,3	29,7
3	ХПК /Na-КМЦ = 50/50	24,4	54,5	30,1	51,5	1,3	31,3
4	ХПК /Na-КМЦ = 40/50	27,5	56,6	29,1	53,7	1,3	32,5
5	НК/Na-КМЦ = 100/0	2,2	13,6	11,4	12,4	2,5	7,3
6	НК/Na-КМЦ = 70/30	3,7	17,6	13,9	16,0	0,7	9,1
7	НК/Na-КМЦ = 60/40	4,7	18,5	13,8	16,8	0,7	9,3
8	НК/Na-КМЦ = 50/50	5,2	20,4	15,2	18,6	0,7	9,4

Примечание: РС – резиновая смесь; ХПК – резиновая смесь на основе хлоропренового каучука; НК – резиновая смесь на основе натурального каучука

Видно, что введение Na-КМЦ в резиновые смеси приводит к увеличению значений минимальных ($M_{\text{мин.}}$) крутящих моментов. Это свидетельствует об увеличении вязкости смеси. Оптимальное время вулканизации практически не зависит от количества введенного Na-КМЦ. С целью определения оптимальных исходных компонентов для получения ВНР была изучена способность к набуханию вулканизатов на основе различных каучуков и гидросорбционных полимеров в дистиллированной воде (табл. 3.6). Контрольные образцы, не содержащие Na-КМЦ, совсем не набухают в воде, даже в течение 30 суток.

Таблица 3.6 – Изменение массы ВНР при экспозиции в дистиллированной воде

№	ВНР на основе РС/ГП (% мас.)	Изменение массы (в % мас.), через сут.			
		1	5	10	30
1	ХПК /Na-КМЦ = 100/0	+0	+1	+1	+1
2	ХПК /Na-КМЦ = 60/40	+86	+135	+158	+164
3	ХПК /Na-КМЦ = 50/50	+105	+165	+208	+194
4	ХПК /Na-КМЦ = 40/60	+166	+180	+182	+171
5	НК/Крахмал = 50/50	+7	+16	+16	+19
6	НК/Крахмал = 40/60	+13	+20	+20	+20
7	НК/Тапиок = 50/50	+13	+26	+28	+32
8	НК/Тапиок = 40/60	+16	+29	+32	+37
9	НК/ПША = 50/50	+12	+25	+29	+34
10	НК/ПША = 40/60	+15	+27	+33	+36
11	НК/ПСА = 50/50	+33	+36	+36	+34
12	НК/ПСА = 40/60	+38	+41	+43	+44
13	НК/ПАА = 50/50	+345	+105	+98	+85
14	НК/ПАА = 40/60	+420	+95	+82	+74
15	НК/Аквафин = 50/50	+490	+41	+38	+35
16	НК/Аквафин = 40/60	+520	+37	+34	+32
17	НК/Na-КМЦ = 100/0	+0	+1	+1	+1
18	НК/Na-КМЦ = 60/40	+145	+320	+310	+302
19	НК/Na-КМЦ = 50/50	+180	+430	+380	+355
20	НК/Na-КМЦ = 40/60	+240	+490	+390	+335

Примечание: ГП – гидросорбционный полимер; ПША - порошок шелухи арахиса; ПСА - порошок соломы арахиса

Анализ данных таблице 3.6 показал, что использование аквафина и ПАА в ВНР приводит к самой высокой степени набухания в первые сутки экспозиции

(520 и 420%) для образцов, содержащих 60 % мас. САП. При дальнейшей экспозиции происходит резкая потеря массы; макромолекулы аквасина и ПАА растворяются и диффундируют в воду. Наблюдаются гелеобразные продукты в воде и на поверхности образцов, что свидетельствует о вымывании САП из ВНР. Это можно объяснить тем, что гидрофильные аквасин и ПАА плохо распределяются в гидрофобном каучуке, в результате большая часть аквасина и ПАА располагаются на поверхности композиций и легко выделяются из резиновой матрицы после набухания [159].

Установлено, что ВНР, содержащие природные полимеры (порошок тапиоки, порошок шелухи арахиса, порошок соломы арахиса), характеризуются низкими значениями водопоглощения (табл. 3.6). Для повышения способности к набуханию требуется специальная обработка для удаления лигнина и примесей из природных полимеров. ВНР с натрий-карбоксиметилцеллюлозой в качестве САП обладают наилучшими водонефтенабухающими свойствами, поэтому она была выбрана для дальнейших исследований.

На рисунке 3.19 приведены кривые набухания и степень вымывания водонефтенабухающих резин в дистиллированной воде в зависимости от содержания Na-КМЦ во времени. Кривые набухания ВНР в дистиллированной воде условно можно разделить на две стадии (рис. 3.19).

На первом этапе, в первые пять суток для резин на основе НК происходит резкий рост массы ВНР в результате набухания в дистиллированной воде. На втором этапе наблюдается равновесное набухание и незначительное 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. Максимальная степень набухания в дистиллированной воде составляет 510 % мас. в течение 5 суток при содержании Na-КМЦ в резине 60 % мас. Степень вымывания увеличивается с повышением содержания Na-КМЦ в ВНР (рис. 3.19). Это может быть связано с низким взаимодействием между гидрофильным полимером и гидрофобным каучуком. Недостаточная адгезия на

границе раздела фаз может привести к выделению Na-КМЦ из резиновой матрицы [160].

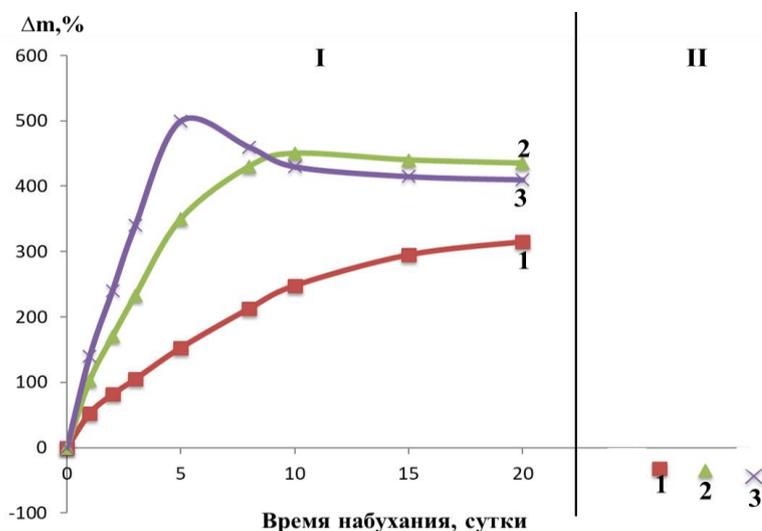


Рисунок 3.19 – Изменение массы ВНР на основе НК/Na-КМЦ и степени вымывания ингредиентов при экспозиции в дистиллированной воде. **I** – образцы при набухании; **II** – образцы после сушки. Состав ВНР (в % мас.):
1 – НК/Na-КМЦ = 60/40; **2** – НК/Na-КМЦ = 50/50; **3** – НК/Na-КМЦ = 60/40

На рисунке 3.20 представлены изображения поверхности ВНР на основе НК до и после набухания.

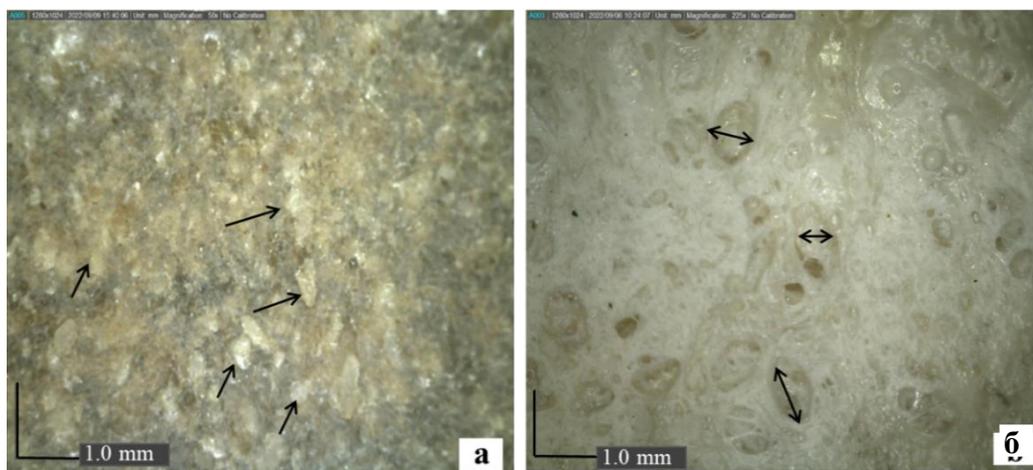


Рисунок 3.20 – Изображения (x50) поверхности ВНР (50% НК + 50% Na-КМЦ), полученных методом твердофазного смешения: а – до набухания, б – после набухания

Видно, что поверхность ВНР до набухания была относительно плоской, но обнаруживаются некоторые выступающие частицы Na-КМЦ (рис. 3.20а). При прямом контакте ВНР с жидкостью частицы Na-КМЦ вымываются с поверхности резины [161]; в результате образуются пустоты на поверхности (рис. 3.20б). Гидросорбционный полимер, находящийся в объеме резины, обеспечивает набухание композиции. При увеличении содержания Na-КМЦ до 60 % мас. количество слабосвязанных частиц Na-КМЦ на поверхности ВНР становится больше.

При эксплуатации в скважинных условиях набухающие пакеры будут контактировать с различными жидкостями (нефтью, пластовой водой, содержащей ионы металлов). Поэтому для оценки сорбционных свойств разрабатываемых ВНР проведены исследования по набуханию образцов в пластовой воде и нефти в течение 30 суток (рис. 3.21).

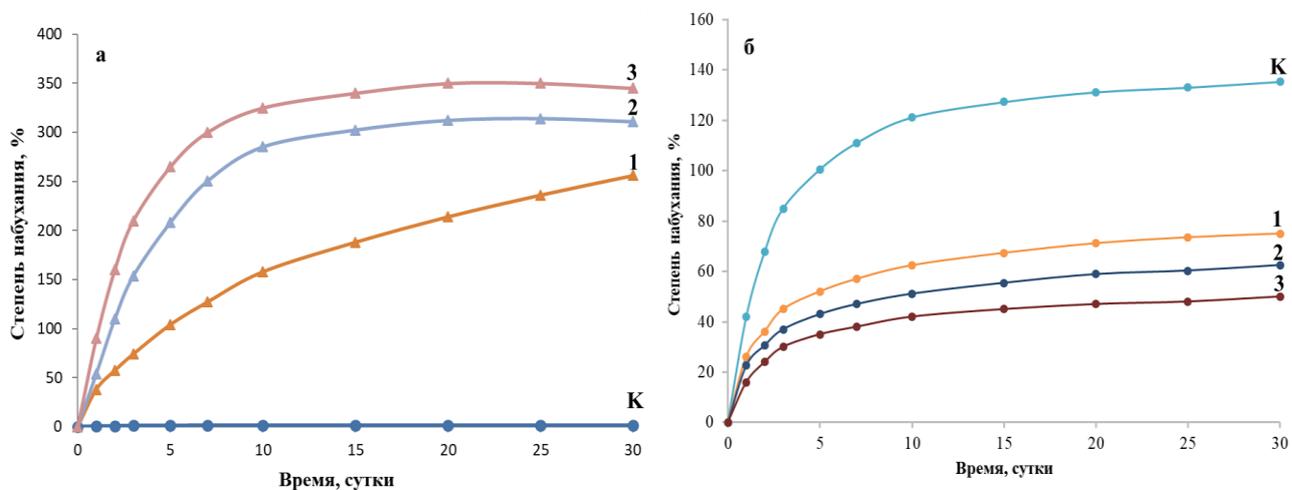


Рисунок 3.21 – Кинетические кривые набухания ВНР на основе натурального каучука при температуре 20 °С в пластовой воде (а) и в нефти (б), РС/Na-КМЦ (% мас.): **К** – 100/0 (контрольный образец), **1** – 60/40, **2** – 50/50, **3** – 40/60

Контрольный образец на основе натурального каучука практически не набухает в пластовой воде. Максимальная степень набухания ВНР, помещенной в пластовую воду, меньше, чем у ВНР, помещенной в дистиллированную воду (см. рис. 3.19 и табл. 3.6). Видно, что процесс набухания в пластовой воде и в нефти

происходит медленнее: после достижения равновесного набухания образцы сохраняют свою массу в течение 30 суток. Резины на основе натурального каучука обладают хорошей набухаемостью в нефти: максимальная степень набухания составляет 136 % мас. в течение 30 суток у контрольного образца. Введение Na-КМЦ в состав обеих резин приводит к уменьшению степени набухания ВНР в нефти: с увеличением содержания Na-КМЦ этот показатель снижается. Это можно объяснить тем, что Na-КМЦ содержит гидроксильные и карбоксиметильные функциональные группы, нерастворимые в нефти. Наличие такого гидрофильного компонента в резиновой матрице усложняет процесс диффузии нефти [162]. Набухаемость всех образцов ВНР зависит от среды и располагается в ряд:

дистиллированная вода >пластовая вода >нефть

Для дальнейшей оценки повторяемости набухания было исследовано вторичное набухание в дистиллированной воде. Сравнительная оценка поведения ВНР при первичном и вторичном набухании представлена на рисунке 3.22.

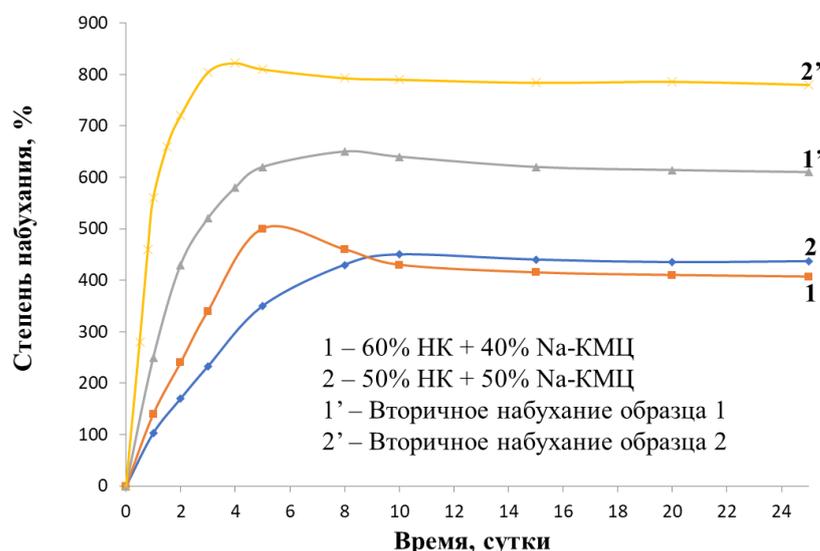


Рисунок 3.22 – Сравнительная оценка характеристик первичного и вторичного набухания в дистиллированной воде ВНР на основе натурального каучука

Степень набухания ВНР в дистиллированной воде увеличивается с увеличением содержания Na-КМЦ. По сравнению с первичным набуханием

максимальная степень набухания ВНР в воде была немного выше до состояния равновесного набухания (рис. 3.22). Это обусловлено тем, что во время первичного набухания сшитая каучуковая матрица расширяется или частично разрушается силой набухших частиц Na-КМЦ. В результате происходит вымывание частиц Na-КМЦ и образование зазоров на поверхности. Эти зазоры могут обеспечить каналы для миграции воды, что неизбежно будет увеличивать скорость набухания при вторичном набухании в воде [163].

Степень вымывания ВНР после первичного и вторичного набухания представлена в таблице 3.7. По сравнению с первичным набуханием степень вымывания после вторичного набухания была незначительной. Это можно объяснить тем, что большинство частиц Na-КМЦ с поверхности были удалены при первичном набухании.

Таблица 3.7 – Сравнительная оценка степени вымывания ингредиентов из ВНР в дистиллированной воде в зависимости от содержания Na-КМЦ в ВНР

ВНР на основе НК/Na-КМЦ (% мас.)	Степень вымывания ингредиентов из ВНР в дистиллированной воде, % мас.	
	Первичное набухание	Вторичное набухание
60/40	43,2	7,9
50/50	35,8	6,6
40/60	32,4	5,7

Морфология среза поверхности резин на основе НК/Na-КМЦ, полученных методом твердофазного смешения, до и после набухания в дистиллированной воде представлена на рисунке 3.23 [164], из которого видно, что контрольные образцы характеризуются гладкой и однородной поверхностью, без дефектов (рис. 3.23а). ВНР, полученные методом твердофазного смешения, характеризуются плохим диспергированием частиц Na-КМЦ в резиновой матрице. Частицы Na-КМЦ распределены случайно, и на срезе обнаруживаются очевидные полости (рис. 3.23б).

Частицы Na-КМЦ характеризуются большими размерами и сильной полярностью [165], что приводит к слабому межфазному взаимодействию с неполярным каучуком. Следовательно, они могут мигрировать из резиновой матрицы под усилием, что приводит к снижению физико-механических свойств. По сравнению с образцами до набухания морфология среза поверхности ВНР после набухания в дистиллированной воде совершенно другая (рис. 3.23в): наблюдается много плоских областей, обусловленных вымыванием частиц Na-КМЦ из резиновой матрицы. Во время набухания возникающая деформация (увеличение объема) приводит к разделению фаз между частицами Na-КМЦ и каучука, способствуя миграции Na-КМЦ и относительно большой потере массы (табл. 3.7).

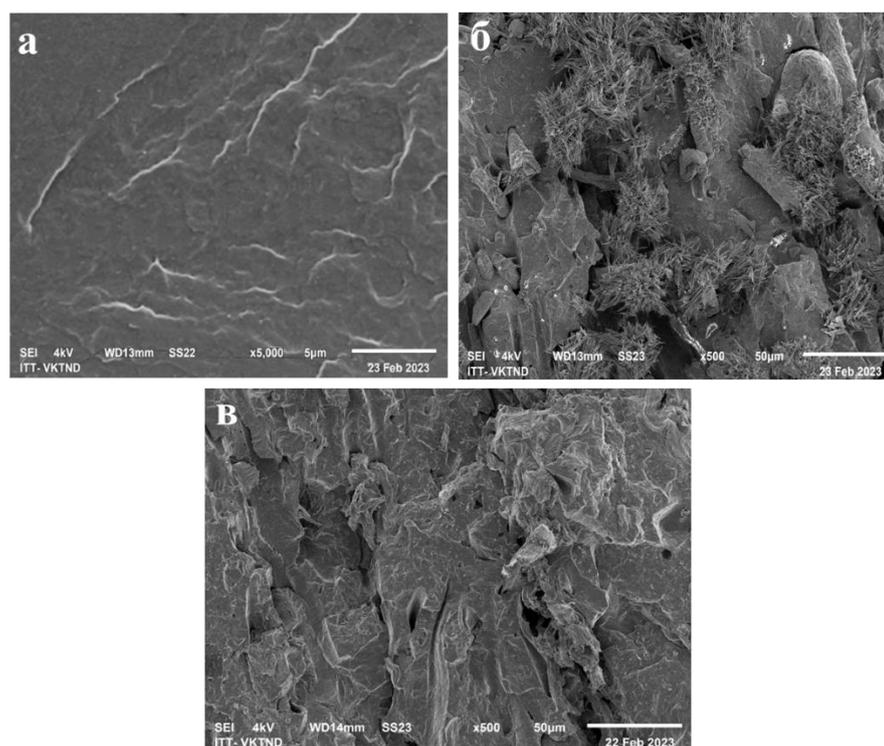


Рисунок 3.23 – СЭМ-изображение среза поверхности резин на основе смесей НК/Na-КМЦ, приготовленных твердофазным смешением: (а) контрольный образец без Na-КМЦ; (б, в) (50% НК + 50% Na-КМЦ) до и после набухания в дистиллированной воде (осушенные) соответственно [164]

Для оценки эффективности разработанных ВНР кроме значений набухания композиций необходимо исследовать физико-механические свойства ВНР. Введение Na-КМЦ в эластомеры приводит к уменьшению физико-механических свойств их вулканизатов. Это происходит потому, что между гидрофобным каучуком и гидрофильным полимером Na-КМЦ нет сильного межфазного взаимодействия, поэтому они легко отделяются друг от друга под действием напряжения. С повышением содержания гидрофильных частиц в эластомере прочностные свойства их вулканизатов снижаются из-за увеличения дефектов в ВНР. Наличие Na-КМЦ в вулканизатах повышает твердость по Шору А. Это можно объяснить тем, что Na-КМЦ имеет сшитую структуру и относительно высокую твердость [166]. Относительное удлинение при разрыве у ВНР на основе НК сохраняется на достаточно высоком уровне даже тогда, когда содержание Na-КМЦ в резине составляет 60 % мас.

Таблица 3.8 – Физико-механические свойства ВНР на основе НК, содержащих различное количество Na-КМЦ

РС/Na-КМЦ (% мас.)	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	Твердость по Шору А, усл.ед.
НК (100/0)	30,9	760	16	44
НК (60/40)	9,9	600	20	65
НК (50/50)	6,4	585	23	67
НК (40/60)	4,2	530	24	69

В эксплуатационных условиях на пакерное оборудование воздействуют скважинные флюиды и жидкости, поэтому одним из важных вопросов является сохранение прочностных характеристик после набухания. На рисунке 3.24 [164] представлена сравнительная оценка изменения физико-механических свойств ВНР после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и в нефти.

Таким образом, ВНР, произведенные механическим твердофазным смешением, характеризуются высокой 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 [167].

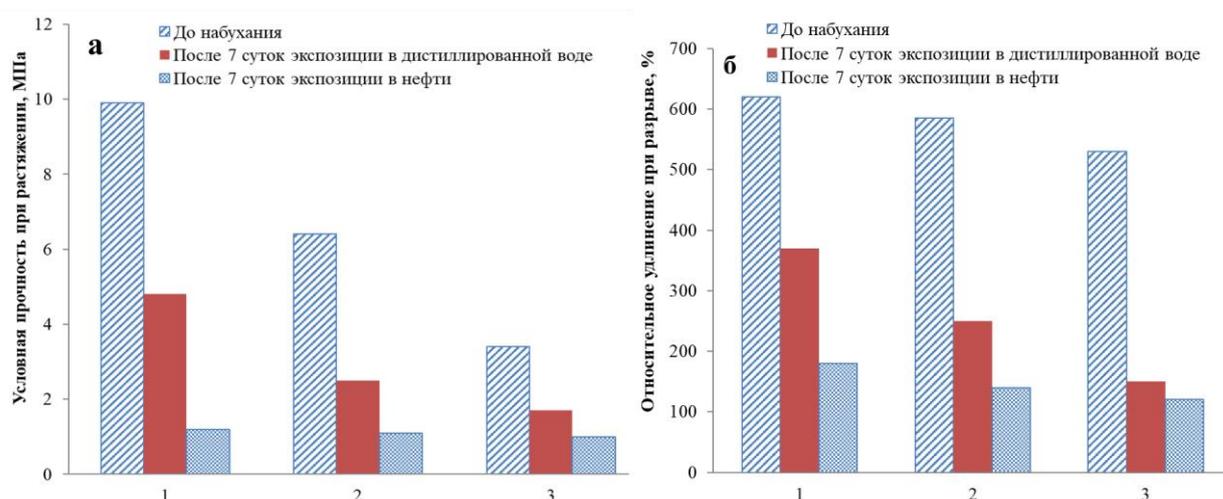


Рисунок 3.24 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве после 7 суток экспозиции ВНР в дистиллированной воде и нефти, РС/ГП (% мас.): **1** – НК/Na-КМЦ = 60/40; **2** – НК/Na-КМЦ = 50/50; **3** – НК/Na-КМЦ = 40/60

Использование жидкофазного совмещения модификации каучуков различными наполнителями позволяет получать вулканизаты с более высокими показателями их физико-механических свойств по сравнению с вулканизатами, полученными методом твердофазного смешения [168-170]. В связи с этим жидкофазное совмещение исходных полимеров в процессах получения ВНР может улучшить ряд показателей.

Получение смесей натурального каучука и гидрофильного полимера проводили методом жидкофазного совмещения при температуре 20 °С. Первоначально для этого готовили раствор Na-КМЦ с концентрацией 7% мас.,

после чего этот раствор смешивали с латексом натурального каучука с помощью мешалки (АА99-0920) со скоростью 600 об/мин в течение 30 мин. Содержание Na-КМЦ в полимерной смеси варьировали от 25% мас. до 55% мас. Далее полученные смеси высушивали в термошкафу при температуре 80°C до постоянной массы.

Большая часть частиц Na-КМЦ растворяется и хорошо смешивается с латексом натурального каучука, при этом наблюдаются волокна (частицы Na-КМЦ) внутри объема смеси (рис. 3.25). Эти волокна в процессе набухания могут играть роль водных каналов для повышения степени набухания.

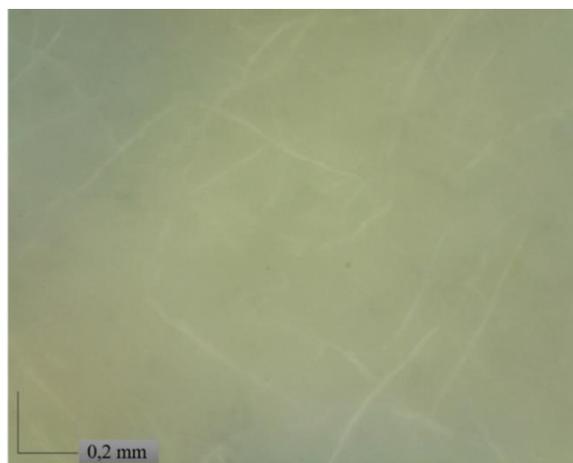


Рисунок 3.25 – Изображение (x200) полимерной пленки (50% НК + 50% Na-КМЦ), полученных методом жидкофазного совмещения, в проходящем свете с помощью микроскопа (Dino-Lite AM5212TL)

На основе полученных смесей полимеров (НК и Na-КМЦ) приготовлены резиновые смеси твердофазным смешением и исследована кинетика вулканизации при температуре 145 °С (табл. 3.9). Значения минимального ($M_{\text{мин.}}$) и максимального крутящих моментов ($M_{\text{макс.}}$) меньше по сравнению с ВНР, полученными методом твердофазного смешения (см. табл. 3.5). Увеличение содержания Na-КМЦ в РС приводит к росту $M_{\text{мин.}}$ и $M_{\text{макс.}}$, оптимального времени вулканизации и снижению времени начала вулканизации. Рост $M_{\text{мин.}}$ и $M_{\text{макс.}}$ свидетельствует о возрастании вязкости смеси.

Таблица 3.9 – Реометрические свойства РС на основе смесей НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения

РС на основе НК/Na-КМЦ (% мас.)	$M_{\text{мин}}$, дН·м	$M_{\text{макс}}$, дН·м	ΔM , дН·м	M_{90} , дН·м	t_s , мин	t_{90} , мин
100/0 (контроль)	2,20	13,56	11,36	12,44	2,55	7,30
75/25	0,65	11,61	10,96	10,31	1,31	8,51
70/30	0,73	15,00	14,27	13,52	1,16	8,90
65/35	0,84	16,40	15,56	14,64	1,00	9,23
60/40	0,98	17,45	16,47	14,97	0,85	9,85
55/45	1,16	18,23	17,07	16,22	0,65	10,35
50/50	1,34	18,60	17,26	16,54	0,64	10,65
45/55	1,52	18,85	17,33	16,75	0,63	11,05

Характеристики первичного набухания ВНР в дистиллированной воде в зависимости от содержания Na-КМЦ приведены на рис. 3.26 [171]. 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. 3.26) до 905,7% (для ВНР на основе НК/Na-КМЦ = 45/55 % мас., кривая 7 на рис. 3.26) после 12 суток экспозиции. Контрольный образец (рис. 3.26) 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. 3.26).

Известно [172], 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 внутрь 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. 3.26), после достижения максимальной степени набухания происходит незначительное

снижение этого показателя. Это свидетельствует о вымывании Na-КМЦ из композита. Степень набухания ВНР увеличивается с ростом содержания Na-КМЦ. В начальный период (до 5 суток) ВНР имеют высокую степень набухания с постепенным снижением скорости набухания до достижения состояния равновесия.

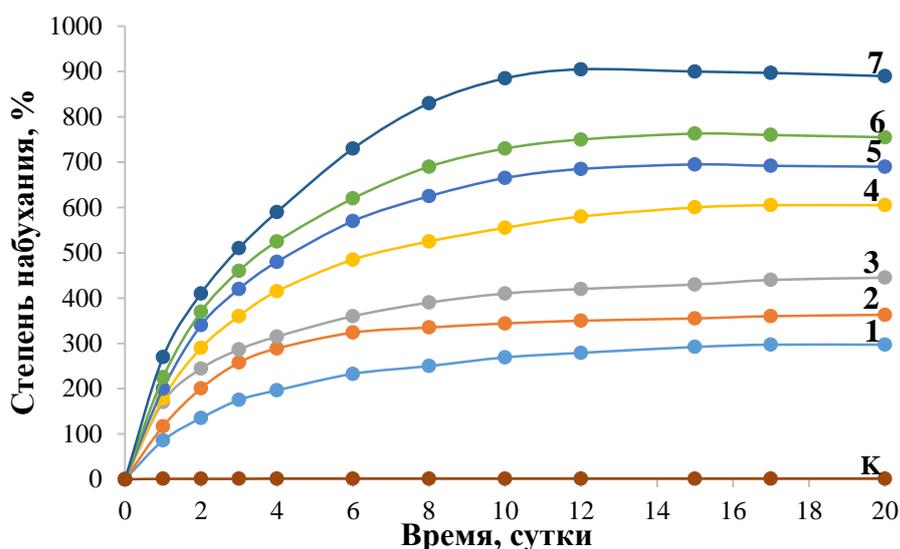


Рисунок 3.26 – Характеристики первичного набухания ВНР на основе смесей НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, в дистиллированной воде, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.):

К – 0 (контрольный образец без гидрофильного полимера);

1 – 25; **2** – 30; **3** – 35; **4** – 40; **5** – 45; **6** – 50; **7** – 55 [171]

По сравнению с ВНР, полученными методом твердофазного смешения, в данном случае ВНР имеют высокую степень набухания: после достижения максимального набухания не происходит резкого уменьшения массы. Это может быть достигнуто благодаря равномерному распределению Na-КМЦ в объеме резины, что приводит к уменьшению вымывания.

Для оценки воспроизведения набухания было исследовано вторичное поведение ВНР в дистиллированной воде. Как видно из рис. 3.27 [171] 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. Важно отметить, что при вторичном набухании поддерживается относительно высокая степень набухания, и она даже выше, чем при первичном набухании. Это указывает на преимущество повторного использования ВНР на основе смеси НК/ Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения.

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 [173]. Максимальная степень набухания достигается через 30 суток экспозиции в пластовой воде для образцов с содержанием Na-КМЦ 55% мас. и составляет 565 % мас. (табл. 3.10) [164].

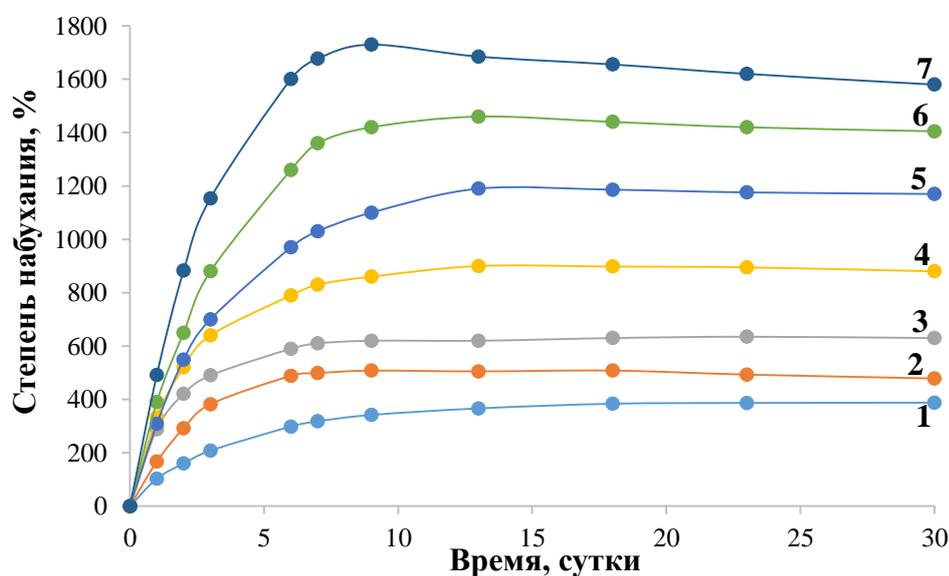


Рисунок 3.27 – Характеристики воспроизведения ВНР на основе смесей НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, в дистиллированной воде, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.):
1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40; 5 – 45; 6 – 50; 7 – 55 [171]

Самым важным показателем для оценки эффективности применения ВНР при эксплуатации являются способность набухания при контакте ВНР с различными жидкостями. Динамика набухания ВНР в пластовой воде и нефти представлена в таблице 3.10. По сравнению с ВНР на основе этиленпропиленового каучука и хлоропренового каучука [174, 175] образцы ВНР на основе натурального каучука обладают лучшей способностью к набуханию в нефти. Наблюдается обратно пропорциональная зависимость: с увеличением содержания Na-КМЦ в ВНР снижается степень набухания (табл. 3.10). 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 [162].

Таблица 3.10 – Изменение массы ВНР на основе НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, при контакте с различными жидкостями

№	ВНР на основе НК/Na-КМЦ (% мас.)	Изменение массы (в % мас.), через сут.			
		1	5	10	30
При экспозиции в пластовой воде					
1	75/25	+60	+150	+185	+208
2	70/30	+84	+224	+250	+268
3	65/35	+119	+243	+288	+314
4	60/40	+133	+274	+350	+374
5	55/45	+141	+302	+406	+460
6	50/50	+150	+340	+450	+523
7	45/55	+170	+405	+535	+565
При экспозиции в нефти					
8	75/25	+33	+63	+82	+99
9	70/30	+30	+58	+75	+90
10	65/35	+27	+53	+69	+81
11	60/40	+25	+48	+63	+73
12	55/45	+24	+46	+56	+65
13	50/50	+23	+43	+50	+62
14	45/55	+21	+40	+44	+60

Для обеспечения долговременной эксплуатации ВНР необходимо учитывать степень вымывания гидросорбционного полимера из ВНР. Результаты исследований о степени вымывания ВНР на основе смесей НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, после первичного и вторичного набухания приведены в таблице 3.11.

Как показано в табл. 3.11, 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 частиц Na-КМЦ в резиновой матрице становится 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 3.11 – Степень вымывания ингредиентов из ВНР на основе смесей НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, в дистиллированной воде в зависимости от содержания Na-КМЦ в ВНР

ВНР на основе НК/Na-КМЦ	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 набухание	2,2	3,7	4,2	4,8	5,1	5,4	5,7

На рисунке 3.28 [171] представлены изображения поверхностей ВНР на основе смесей НК и Na-КМЦ, полученных методом твердофазного и жидкофазного совмещения, после их набухания в дистиллированной воде. Поверхность ВНР, полученных методом твердофазного смешения, после экспозиции в дистиллированной воде имеет многочисленные зазоры (рис. 3.28а).

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. 3.28 в).

ВНР на основе смесей полимеров НК и Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, имеют более однородную поверхность (рис. 3.28б), 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 методом твердофазного смешения.

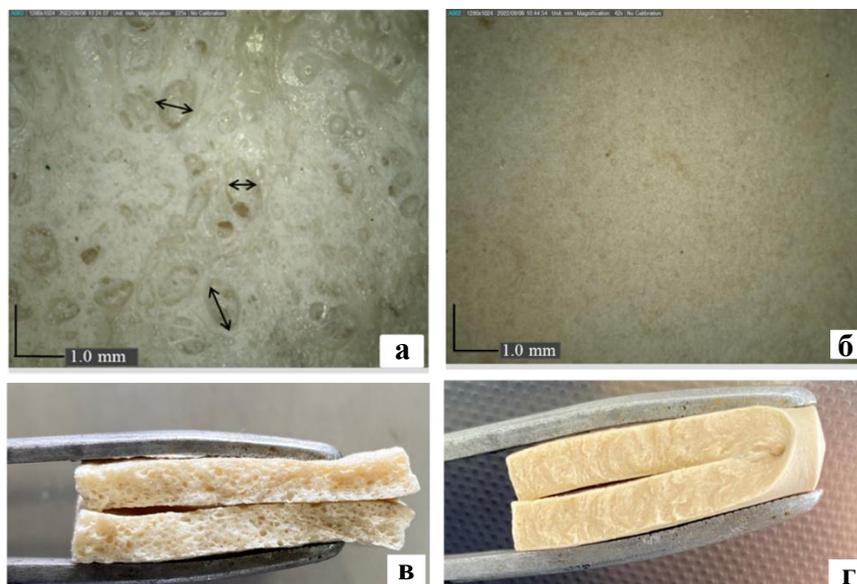


Рисунок 3.28 – Изображение поверхностей ВНР (50% НК + 50% Na-КМЦ), полученных: (а) методом твердофазного смешения после набухания, (б) методом жидкофазного совмещения после набухания; поперечное сечение образцов, полученных методом твердофазным смешением (в) и жидкофазного совмещения после набухания (г) после набухания [171]

Для оценки эффективности разработанных ВНР кроме способности к набуханию очень важными показателями являются их физико-механические свойства. На рисунке 3.29 [171] представлены кривые зависимости «Напряжение

– деформация» водонефтенбухающих 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. 3.29, 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.

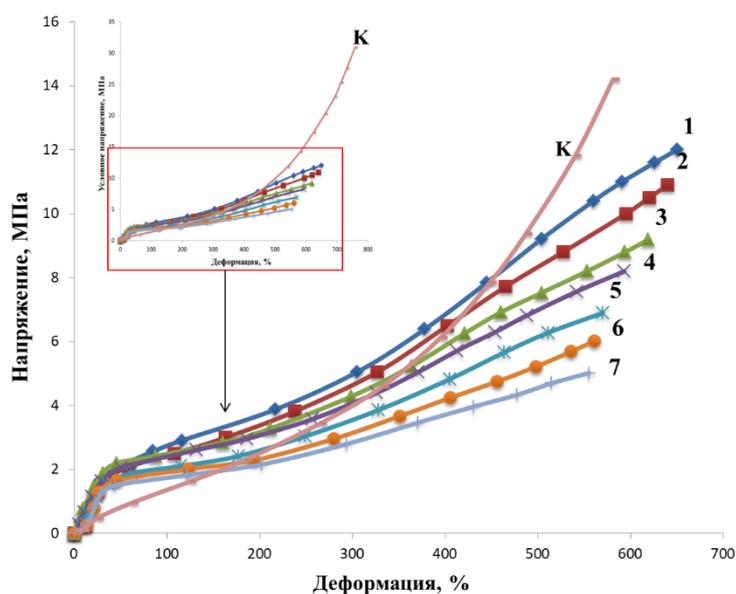


Рисунок 3.29 – Кривые «Напряжение - деформация» водонефтенбухающих резин на основе НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.):

К - контрольный образец; **1** – 25; **2** – 30; **3** – 35; **4** – 40; **5** – 45; **6** – 50; **7** – 55 [171]

В таблице 3.12 представлены физико-механические свойства ВНР на основе НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, с различным содержанием Na-КМЦ. В этом случае так же, как и у ВНР, полученных методом

твердофазного смешения, наблюдается тенденция к снижению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве и к повышению твердости по Шору А при увеличении содержания гидрофильных частиц в ВНР.

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 %.

Таблица 3.12 – Физико-механические свойства ВНР на основе НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения

ВНР на основе 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	590	35,0	74,3
55/45	6,9	570	36,0	76,2
50/50	6,0	550	36,7	78,0
45/55	5,1	510	37,5	79,4

На рисунке 3.30 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. 3.30) [172]. 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, приведенными в [5, 174, 175] данные составы ВНР имеют лучшие показатели по условной прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве до набухания.

Морфология среза поверхности ВНР на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ, полученной методом жидкофазного совмещения, до и после набухания в дистиллированной воде представлена на рисунке 3.31 [164], из которого видно, что частицы Na-КМЦ (белые пятна) равномерно диспергируются в резиновой матрице. ВНР имеют более однородную структуру до и после набухания (рис. 3.31), агрегация не наблюдается. После экспозиции в дистиллированной воде обнаруживаются небольшие отверстия, это следы из-за вымывания Na-КМЦ из ВНР. Плотность таких отверстий оказывается меньше, что свидетельствует о снижении степени вымывания, результат анализа согласуются с данным табл. 3.11.

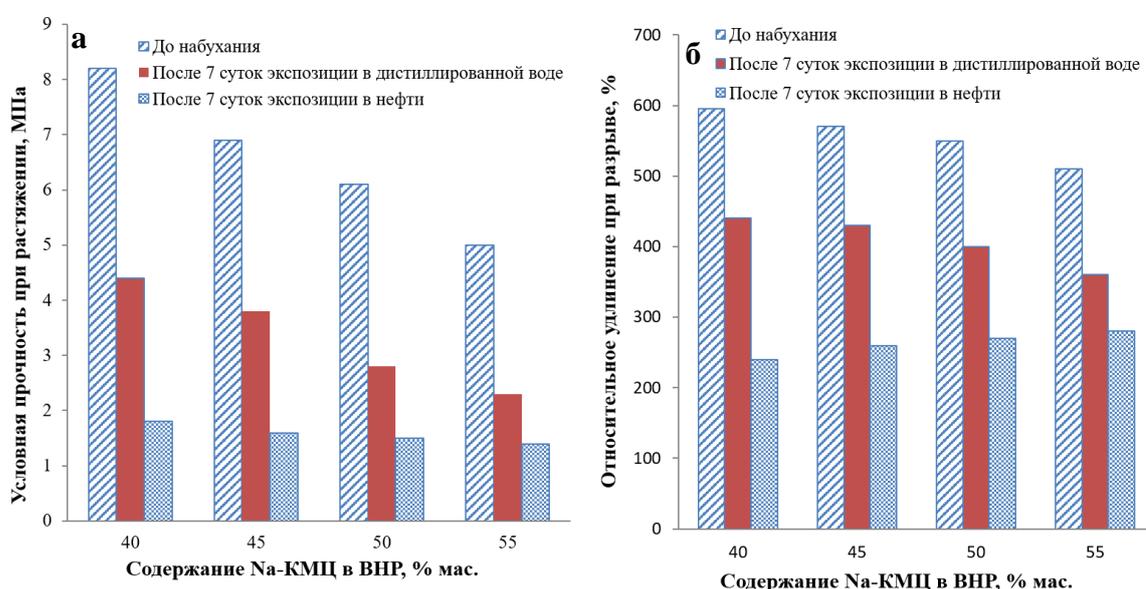


Рисунок 3.30 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве до и после 7 суток экспозиции ВНР на основе НК/ Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, в дистиллированной воде и нефти [164]

Таким образом, ВНР на основе НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, пропускают молекулы воды в объем материала, в результате обладают хорошими свойствами набухания (первичное и вторичное набухание), низкой степенью вымывания набухающего полимера из ВНР и хорошей морфологией. 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. [176-178]. В работе [174] 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 [141]. Поперечный размер наноцеллюлозы варьируется в интервале 20-100 нм (рис. 3.8в).

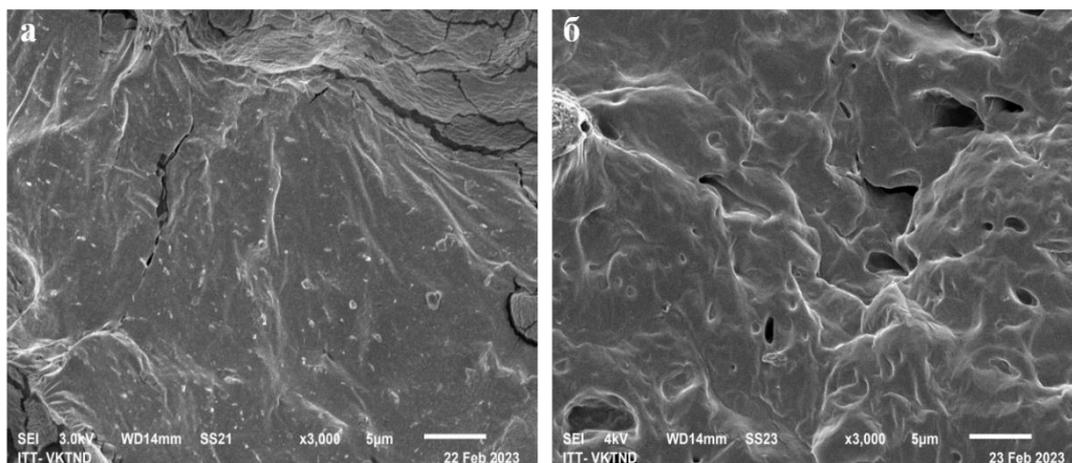
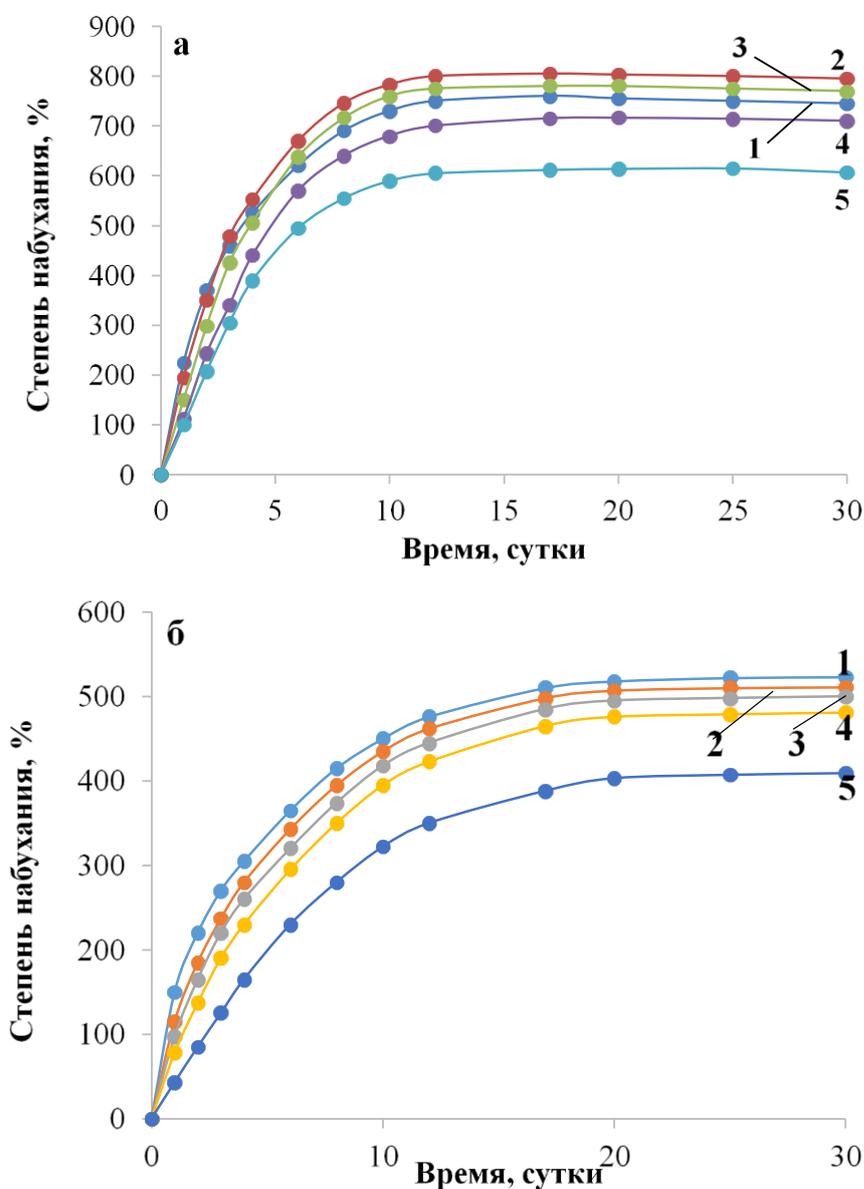


Рисунок 3.31 – СЭМ-изображение среза поверхности ВНР на основе НК/Na-КМЦ=50/50 % мас., полученной методом жидкофазного совмещения: (а) до набухания и (б) после набухания в дистиллированной воде (осушенные) [164]

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. Содержание НЦ варьировали от

0 % мас. до 5 % мас. Набухание в дистиллированной воде ВНР, модифицированных наноцеллюлозой, имеет те же закономерности, что и ВНР, не содержащие НЦ (рис. 3.32), но процесс набухания происходит медленнее, особенно в первые 5 суток. При содержании НЦ в резине 1,5 % мас. наблюдается увеличение степени набухания ВНР (от 755 до 805 % мас.). Дальнейшее увеличение содержания НЦ выше 2,0 % мас. приводит к снижению конечной степени набухания. Это связано с образованием более грубой целлюлозной сетки (или связано с образованием агломератов), которая ведет себя как барьерная фаза, следовательно, ограничивает диффузию воды [179].



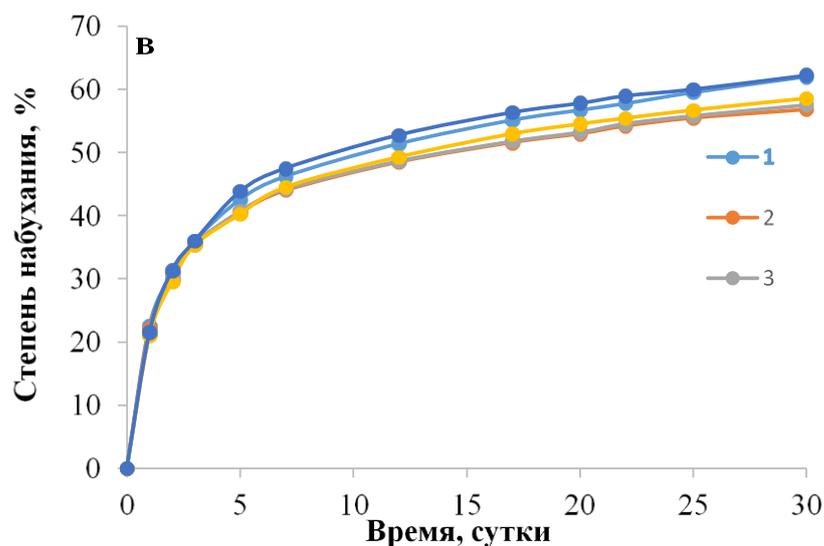


Рисунок 3.32 – Кинетические кривые набухания в (а) дистиллированной воде, (б) пластовой воде, (в) в нефти ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, (% мас.): **1** – 50/50,0/0; **2** – 50/ 48,5/1,5; **3** – 50/48,0/2,0; **4** – 50/47,5/2,5; **5** – 50/45,0/5,0

Кинетика ВНР в пластовой воде аналогична кривым набухания ВНР в дистиллированной воде, но степень их набухания на много меньше. Значения степени набухания данных образцов в нефти практически не отличаются от аналогичных показателей резин, не содержащих модификатор (рис 3.32 в).

Сравнение физико-механических свойств ВНР, модифицированных различным количеством наноцеллюлозы (табл.3.13), показывает, что максимальное повышение (на 30 %) условной прочности при растяжении имеют композиты с 2,0 % мас. НЦ. Более высокое содержание модификатора в композитах приводит к уменьшению этого показателя. Возможно, это связано с неравномерным диспергированием НЦ в полимерной матрице [180].

Результаты изменения основных физико-механических свойств модифицированных ВНР после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти представлены на рисунке 3.33. Видно, что наличие наноцеллюлозы в ВНР позволяет сохранить на необходимом уровне физико-механические свойства после воздействия жидкостей.

Таблица 3.13 – Физико-механические свойства ВНР на основе смесей НК/Na-КМЦ/НЦ, полученных методом жидкофазного совмещения

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	6,0	550	36,7	78,0
50/48,5/1,5	7,1	530	40,2	80,5
50/48/2,0	7,8	510	38,3	81,5
50/47,5/2,5	6,7	480	37,6	82,0
50/45/5,0	5,8	430	37,4	84,0
Импортные ВНР "KRAIBURG" [5]	5,1	370	-	87,1

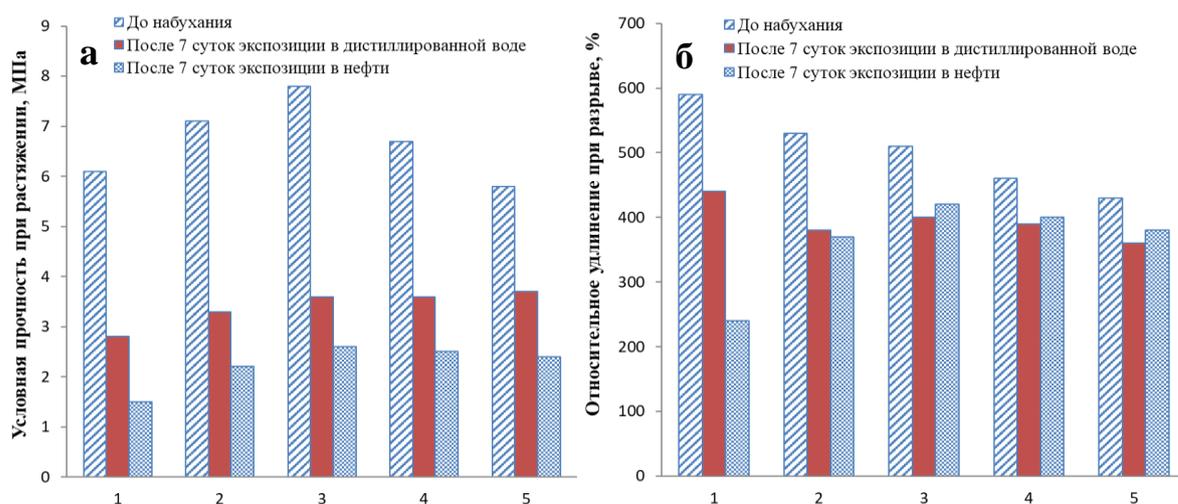


Рисунок 3.33 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.): **1** – 50/50,0/0; **2** – 50/48,5/1,5; **3** – 50/48,0/2,0; **4** – 50/47,5/2,5; **5** – 50/45,0/5,0

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. 3.33, табл. 3.13 [164]) 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 [156]. Взаимодействия в НЦ-НЦ и НК-НЦ отвечают за повышение прочностных свойств получаемых композитов.

На рисунке 3.34 [164] представлена морфология среза поверхности ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ=50/48/2 % мас., полученной жидкофазным совмещением, до и после набухания в дистиллированной воде. По сравнению с ВНР без добавки НЦ (рис. 3.31) 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.

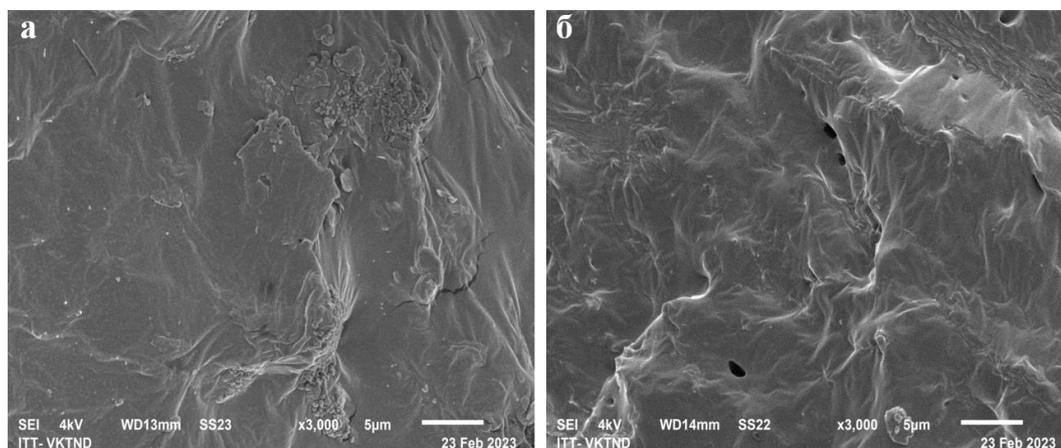


Рисунок 3.34 – СЭМ-изображение среза поверхности ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ = 50/48/2 % мас., полученной методом жидкофазного совмещения: (а) до набухания и (б) после набухания в дистиллированной воде (осушенные) [164]

На рисунке 3.35 представлены кривые «Напряжение - деформация» ВНР на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ, полученных методом твердофазного и жидкофазного совмещения. Начальный наклон кривых увеличивается при

добавлении НЦ, что явно указывает на усиливающее влияние НЦ на ВНР. Об этом свидетельствует о росте твердости по Шору А (табл. 3.8, табл. 3.12, табл. 3.13). При дальнейшей деформации с ростом условной прочности при растяжении наклон кривых уменьшается почти линейно до разрыва.

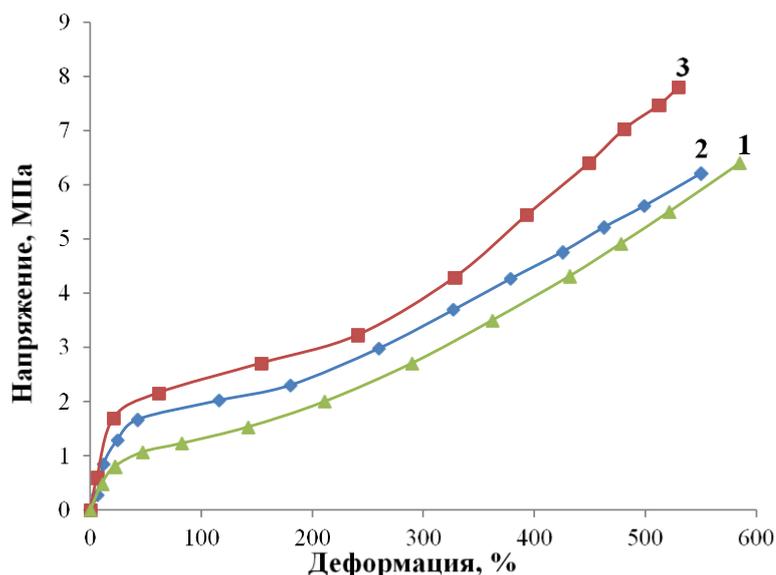


Рисунок 3.35 – Кривые «Напряжение - деформация» ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.), полученных: **1**– 50/50/0 методом твердофазного смешения; **2** – 50/50/0, **3** – 50/48,0/2,0 методом жидкофазного совмещения

Термические свойства ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ (полученных методом твердофазного и жидкофазного совмещения, а также модифицированных наноцеллюлозой методом жидкофазного совмещения) исследованы методом термогравиметрического анализа (рис. 3.36). Основное разложение всех ВНР находится в диапазоне 250-450 °С и связано с разрывом полимерной цепи и поперечных связей [158]. ВНР, полученных методом жидкофазного совмещения (кривая 2, рис. 3.36) и модифицированные НЦ (кривая 3, рис. 3.36) имеют сложный механизм разложения из-за гомогенного распределения наполнителей в латексной фазе. Поэтому данные ВНР имеют лучшую термостойкость по сравнению с ВНР, полученных методом твердофазного смешения (кривая 1, рис. 3.36).

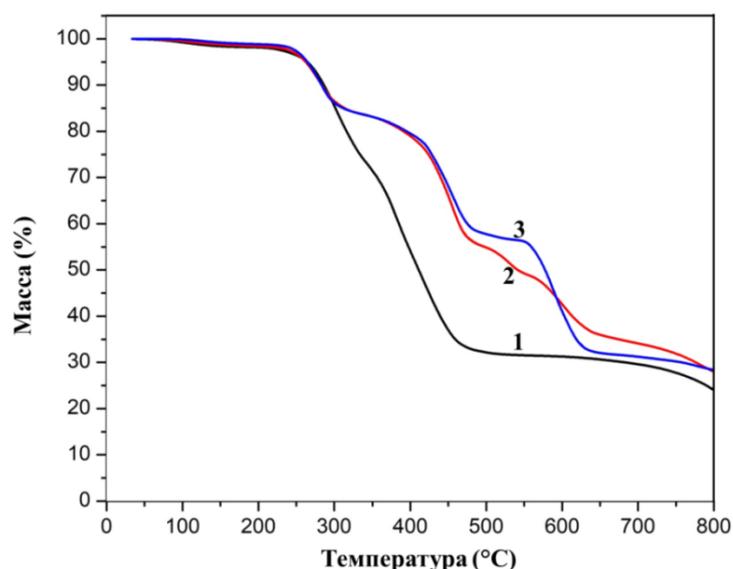


Рисунок 3.36 – Термогравиметрические кривые потери массы ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.), полученных: **1**– 50/50/0 методом твердофазного смешения, **2** – 50/50/0, **3** – 50/48,0/2,0 методом жидкофазного совмещения

В результате контакта со скважинными флюидами набухающие пакеры должны увеличиваться в объеме в радиальном направлении к стенке скважины. На рисунке 3.37 представлены результаты изменения объема ВНР в дистиллированной воде при температуре 20 °C в зависимости от времени экспозиции. Видно, что процесс объёмного набухания происходит постепенно, максимальное значение объёмного набухания в дистиллированной воде составляет 650% для образца (50% НК + 50% Na-КМЦ +2% НЦ). ВНР, полученная методом твердофазного смешения, имеет низкое объёмное набухание по сравнению с ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ, полученной методом жидкофазного совмещения (рис. 3.37, кривые 1). Визуально это подтверждается фотографиями (рис. 3.38).

ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученной методом твердофазного смешения, неравномерно набухают по всему объему (рис. 3.38б,д). Это можно объяснить наличием большого количества Na-КМЦ внутри ВНР, полностью изолированных от воды в каучуковой матрице (желтая часть на рис. 3.38д). Молекулы воды не могут проникнуть в объем, а набухают только связанные с

поверхностью частицы Na-КМЦ. В результате такие ВНР обладают низким объемным набуханием (рис.3.37, кривая 1).

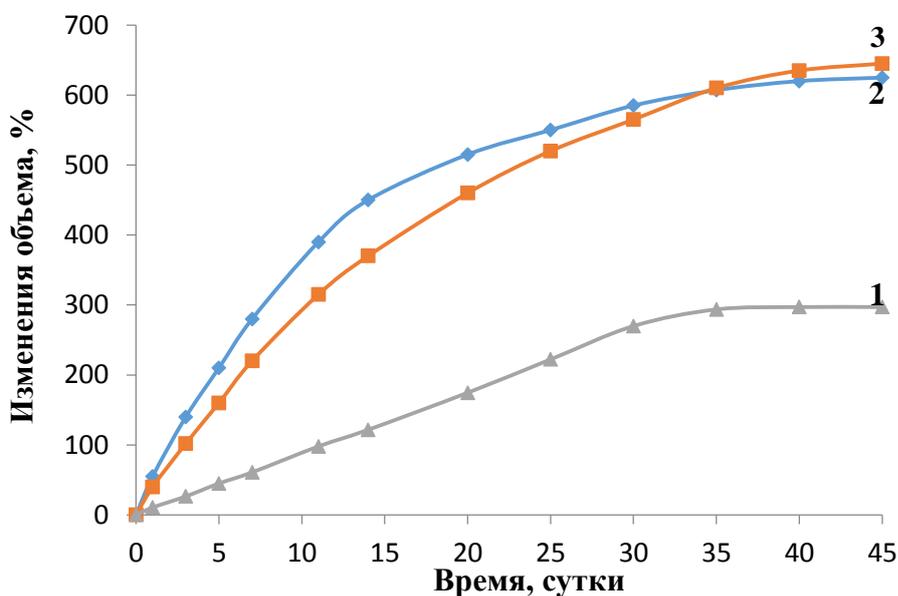


Рисунок 3.37 – Изменение объема при температуре 20 °С в дистиллированной воде разработанных ВНР, полученных: **1** – (50% НК + 50% Na-КМЦ) методом твердофазного смешения, **2** – (50% НК + 50% Na-КМЦ) и **3** – (50% НК + 48% Na-КМЦ + 2% НЦ) методом жидкофазного совмещения

В ВНР на основе НК и Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, частицы Na-КМЦ равномерно распределены в объеме композиционного материала с образованием связей между собой типа цепочечных кластеров [174]. 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. В результате обеспечивают равномерное набухание по всему объему и повышают степень набухания (рис. 3.38 в, г, е).

По сравнению с импортной ВНР при длительной экспозиции (до 50 суток) в дистиллированной воде при температуре (80 °С) разработанные ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ, полученной методом жидкофазного совмещения,

обладает лучшей способностью к набуханию. Визуально это подтверждается фотографиями на рис. 3.39.

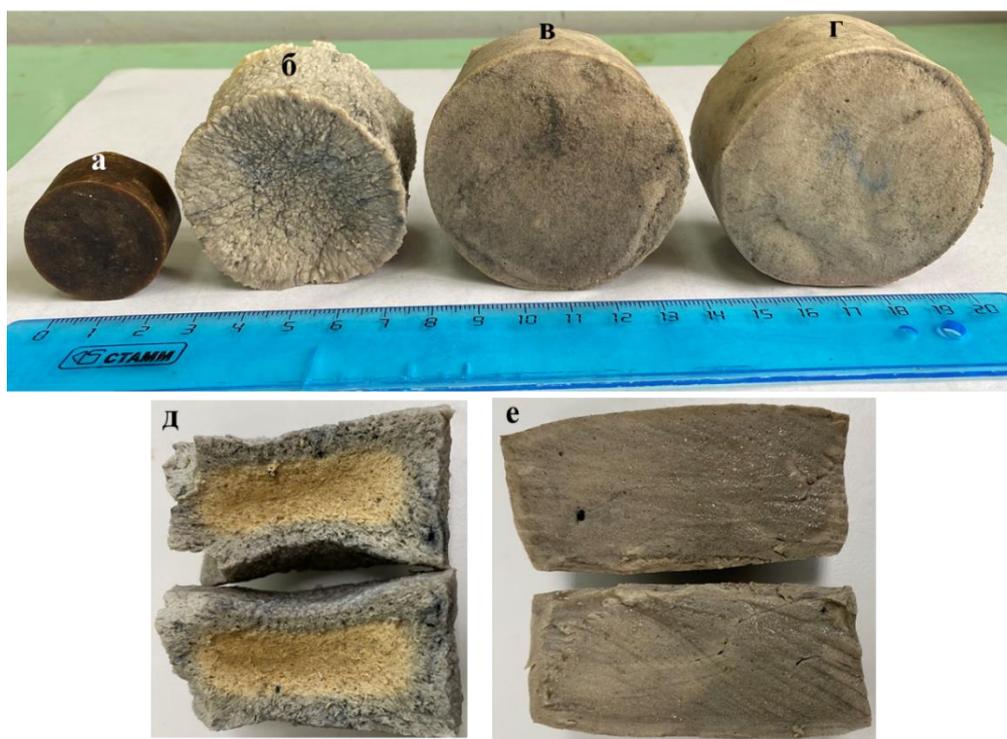


Рисунок 3.38 – Геометрические размеры ВНР до набухания (а) и после 120 суток экспозиции в дистиллированной воде (б,в,г,д,е) на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.), полученных: б – 50/50/0 методом твердофазного смешения; в – 50/50/0, г – 50/48/2 методом жидкофазного совмещения; д – поперечное сечение образца б, е – поперечное сечение образца г

При эксплуатации ВНР в скважинах температурный фактор сильно влияет на эффективность предотвращения межпластовых перетоков и изоляции водоносных пластов. По мере увеличения глубины бурения температур повышается, эта особенность характерна для многих регионов [181]. Поэтому для разработки ВНР особое внимание уделяется на воздействие температуры на работоспособность ВНР, особенно при эксплуатации в горячих скважинах. В связи с этим, нами приведены исследования по определению объёмного набухания разработанных ВНР в пластовой воде при 80 °С.

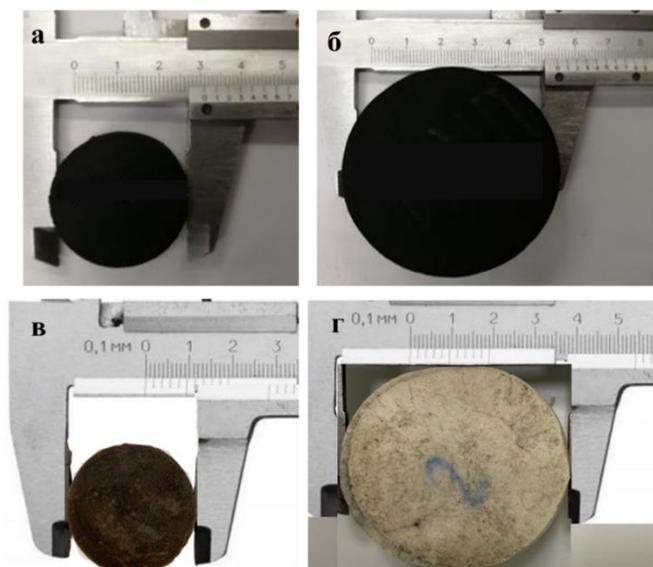


Рисунок 3.39 – Изменение геометрических размеров ВНР после 50 суток экспозиции в дистиллированной воде при 80 °С: импортная резина "KRAIBURG" до набухания (а) и после набухания (б) [5], разработанные ВНР (50% НК + 48% Na-КМЦ + 2% НЦ) до набухания (в) и после набухания (г)

Кривые зависимости изменения объема ВНР от времени экспозиции в пластовой воде при 80 °С представлены на рисунке 3.40. Установлено (рис. 3.40), что при контакте со средами различной минерализации разработанные ВНР хорошо увеличиваются в объеме. Но степень объемного набухания композитов в пластовой воде меньше по сравнению с набуханием в дистиллированной воде, это связано с меньшей диффузионной активностью молекул воды в присутствии солей. Важно отметить, что под воздействием высокой температуры (80 °С) в течение 45 суток разработанные ВНР сохраняют объемную степень набухания, при этом разрушение образца не происходит. Максимальное объёмное набухание в пластовой воде (495 % об.) имеет образец на основе смеси (50% НК + 48% Na-КМЦ + 2% НЦ), полученной методом жидкофазного совмещения.

Испытания по сравнению способности сохранения физико-механических свойств ВНР (рис. 3.41) показали, что разработанный состав имеет лучшие упруго-прочностные показатели до и после экспозиции в различных средах по сравнению с импортной резиной "KRAIBURG".

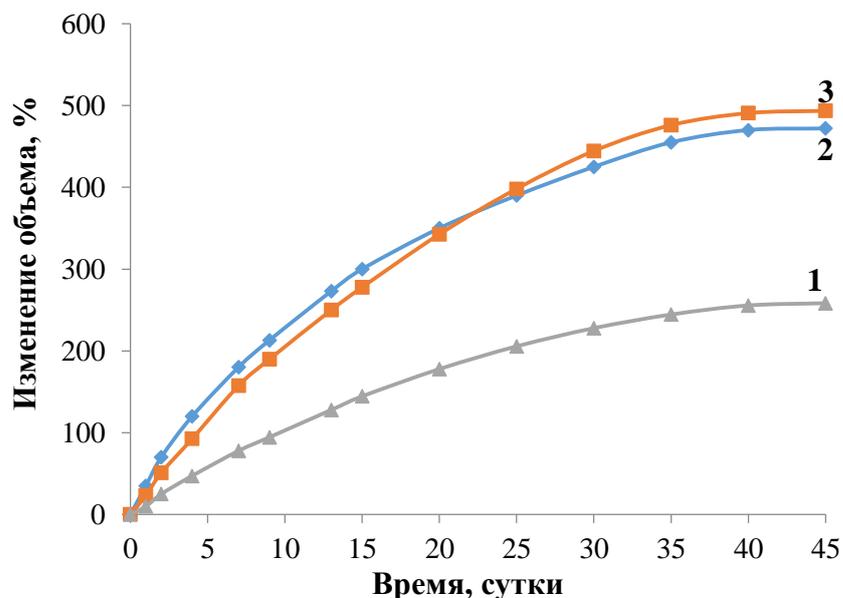


Рисунок 3.40 – Изменение объема ВНР в пластовой воде при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученных: **1** – НК/Na-КМЦ = 50/50 % мас. методом твердофазного смешения; **2** – НК/Na-КМЦ = 50/50 % мас. и **3** – НК/Na-КМЦ/НЦ = 50/48/2 % мас. методом жидкофазного совмещения

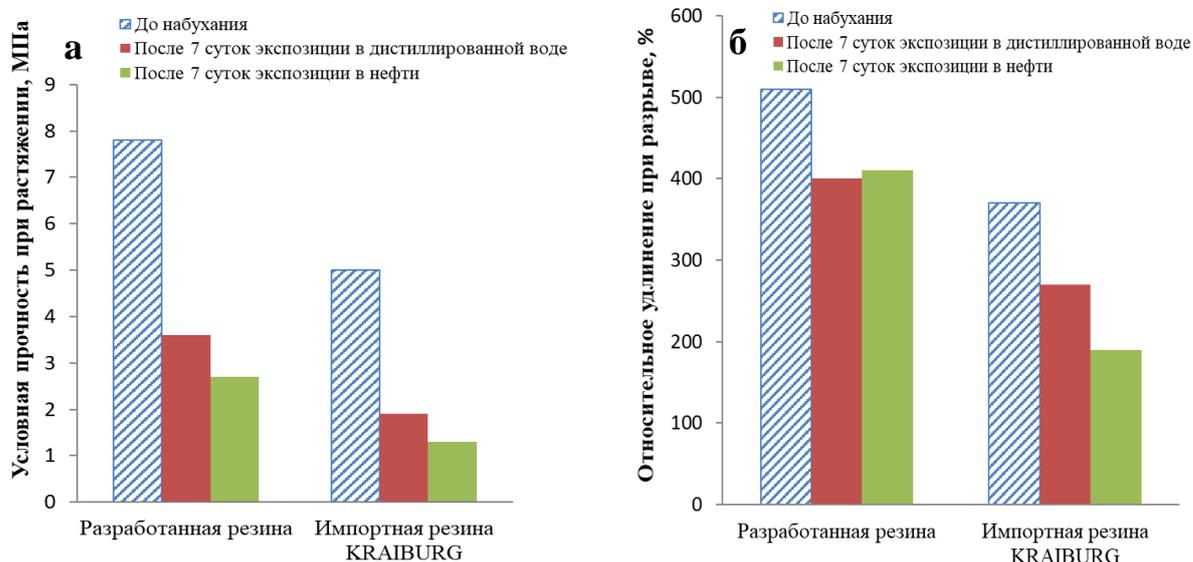


Рисунок 3.41 – Сравнение изменения физико-механических свойств разработанных ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ = 50/48/2 % мас., полученной жидкофазным совмещением, с импортной резиной "KRAIBURG" [5] после экспозиции в дистиллированной воде и нефти: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве

В АО «Кварт» (г. Казань) проведены опытные испытания ВНР на основе смесей НК/Na-КМЦ/НЦ = 50/48/2 % мас., полученных методом жидкофазного совмещения, с положительным результатом и рекомендацией к возможному практическому внедрению после опытно-промышленных испытаний (Акт испытаний прилагается в Приложении 1).

3.4 Разработка многослойных водонефтенабухающих резин для пакеров с улучшенными физико-механическими свойствами

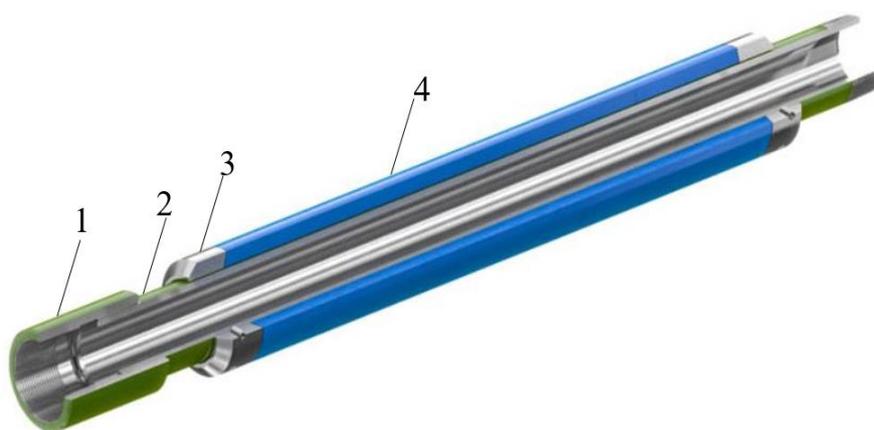
При строительстве нефтяной скважины пробуривают ствол к нефтяному пласту, затем в ствол опускают стальную трубу и извлекают нефть из нефтяного пласта. Диаметр ствола скважины больше, чем диаметр стальной трубы и для изоляции внутреннего пространства скважины от воздействия скважинной среды используют водонефтенабухающие пакеры. Они изготавливаются из набухающих резин методом горячего прессования с помощью пресс-форм в виде цилиндрических рукавов и надеваются на корпус стальной трубы [182]. В результате контакта со скважинными средами происходит набухание и увеличение его объема с последующей герметизацией системы. По концам трубы имеются резьбовые соединения для установки трубы с пакером в заданном интервале при опускании в скважину. В таблице 3.14 представлены основные технические характеристики пакера «Шешма-ВНН» [183].

Таблица 3.14 – Технические характеристики пакера «Шешма-ВНН» [183]

Диаметр ствола скважины, мм	Диаметр трубы пакера, мм	Диаметр пакера, мм	Толщина эластомера, мм
144	114	133	9,5
156	114	145	15,5
216	146	200	27,0
216	168	200	16,0

Основными требованиями к водонефтенабухающим резинам для пакера являются: минимальное набухание в первые 48 ч в эксплуатационной среде и максимальное увеличение объёма в межтрубном пространстве в последующий период для герметизации зазоров [14], минимальное вымывание гидросорбционного компонента из ВНР, сохранение физико-механических свойств на необходимом уровне до и после набухания, сохранение работоспособности при повышении температуры до 100-125 °С и перепаде давления до 70 МПа [184].

Пакер простой конструкции [19] состоит из муфты (1), обсадной трубы (2), противоэкструзионного защитного упорного кольца (3) и водонефтенабухающей резины (рис. 3.42).



1 – муфта; **2** – обсадная труба; **3** – противоэкструзионное защитное упорное кольцо; **4** – водонефтенабухающий эластомер.

Рисунок 3.42 – Конструкция пакера [19]

ВНР на основе смеси вышеустановленного оптимального состава НК/Na-КМЦ/НЦ (см. гл.3, С. 118), полученной методом жидкофазного совмещения, лучше набухают в различных средах по сравнению с ВНР на основе этиленпропиленового каучука [174]. Максимальная степень набухания в дистиллированной воде и нефти составляют 780 % мас. и 62 % мас. (рис. 3.32), соответственно. С другой стороны, они характеризуются слабыми физико-

механическими свойствами после экспозиции в нефти (изменение условной прочности при растяжении от 7,8 до 2,7 МПа после 7 суток экспозиции). Резины на основе хлоропренового каучука имеют лучшую маслостойкость. Водонефтенабухающий пакер надевается на корпус трубы в скважине, в результате набухания он увеличивается в радиальном направлении к стенке скважины, вследствие этого могут образовываться зазоры между трубой и внутренней поверхностью пакера. Вода может протекать в нефтяной пласт вдоль трубы. Для сохранения способности герметизации и физико-механических свойств до и после набухания нами проведены исследования по разработке двухслойных водонефтенабухающих резин на основе комбинации хлоропренового и натурального каучуков, а также гидросорбционного полимера (Na-КМЦ) и наноцеллюлозы. Первый слой на основе ХПК без Na-КМЦ соприкасается с трубой скважины, предотвращает течение воды вдоль трубы и сохраняет физико-механические свойства на необходимом уровне. Вторым слоем на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ = 50/48/2 % мас. обеспечивает набухание резины при контакте с различными средами. Схема модельной конструкции двухслойных водонефтенабухающих пакеров представлена на рисунке 3.43 [185].

Характер кривых набухания двухслойных ВНР (рис. 3.44) [185] аналогичен ходу кривых набухания однослойных резин, но максимальная степень набухания значительно ниже, чем у резины на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученной методом жидкофазного совмещения. Максимальная степень набухания двухслойных ВНР в дистиллированной воде, пластовой воде и нефти составляет 393 % мас., 244 % мас., 61 % мас. соответственно.

Разработанные двухслойные ВНР имеют преимущество сохранения на более высоком уровне физико-механических свойств по сравнению, например, с импортными ВНР «KRAIBURG» при испытаниях в аналогичных условиях (табл. 3.15) [185].

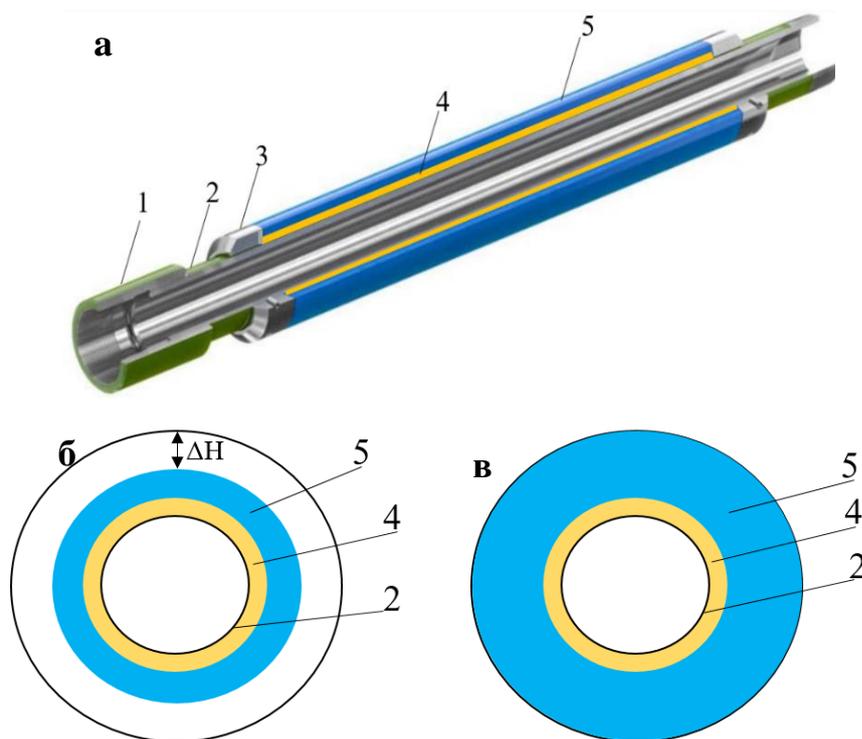


Рисунок 3.43 – Конструкция двухслойного пакера (а): **1** – муфта; **2** – обсадная труба; **3** – противоэкструзионное защитное упорное кольцо; **4** – первый слой пакера; **5** – второй слой пакера; ΔH – зазор между стеной скважины и внешней поверхностью пакера, (б) схема набухания исходного двухслойного пакера до набухания и (в) после набухания [185]

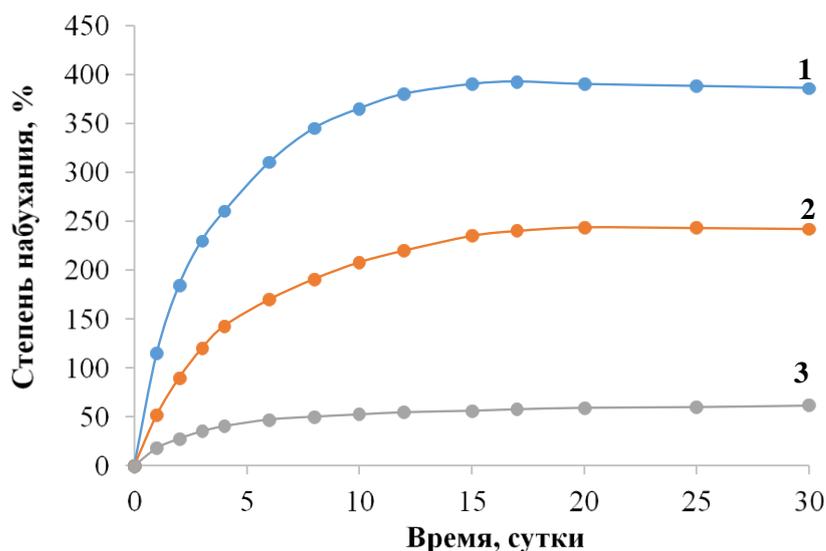


Рисунок 3.44 – Характеристики набухания двухслойных ВНР на основе ХПК + (50% НК + 48% Na-КМЦ + 2% НЦ) в различных средах:
1 – в дистиллированной воде, **2** – в пластовой воде, **3** – в нефти

После 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти импортные ВНР «KRAIBURG» при испытаниях в аналогичных условиях. После 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти импортные ВНР «KRAIBURG» характеризуются снижением условной прочности в 2,7 раза (от 5,1 МПа до 1,9 МПа) и в 3,6 раза (от 5,1 МПа до 1,4 МПа), соответственно. В разработанных двухслойных ВНР в аналогичных условиях условная прочность при растяжении уменьшается в 1,2 раза (от 8,9 МПа до 7,7 МПа) и в 1,6 раза (от 8,9 МПа до 5,5 МПа), соответственно. Относительное удлинение при разрыве после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти уменьшается:

- у импортных ВНР "KRAIBURG" – в 1,4 раза и 1,9 раза, соответственно;
- у разработанных двухслойных ВНР – в 1,1 раза и 1,4 раза, соответственно.

Таблица 3.15 – Сравнительная оценка изменения физико-механических свойств различных ВНР до и после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти

ВНР	Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	До набухания	После набухания	До набухания	После набухания
При экспозиции в дистиллированной воде				
Импортные ВНР «KRAIBURG»	5,1	1,9	370	270
ВНР [5]	3,5	2,4	250	170
Разработанные двухслойные ВНР	8,9	7,7	400	370
При экспозиции в нефти				
Импортные ВНР "KRAIBURG"	5,1	1,4	370	190
ВНР [5]	3,5	1,0	250	140
Разработанные двухслойные ВНР	8,9	5,5	400	290

Таким образом, разработанные двухслойные ВНР на основе базовой резины (ХПК) и резины на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ, полученной методом жидкофазного совмещения, обладают требуемой степенью набухания в различных средах и сохраняют физико-механические свойства на необходимом уровне. Данную разработку можно использовать для изготовления материала пакерного оборудования для нефтегазодобычи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы по работе заключаются в следующем:

1. Выявлены оптимальные условия процесса получения целлюлозы: количество NaOH составила 22,5 % от массы сухого порошка бамбука, температура 150 °С, время реакции 2 ч, что позволяет получить целлюлозу с выходом 34,8%. Условия получения наноцеллюлозы: дозировка H₂SO₄ и H₂O₂ составила (в % мас.) 0,75 и 3,0 соответственно, от массы отбеленной целлюлозы, температура 150 °С, время реакции 3 ч. Полученная наноцеллюлоза имеет поперечный размер волокон в диапазоне 20-100 нм.
2. Показана возможность использования наноцеллюлозы из бамбука для модифицирования натурального каучука методом жидкофазного совмещения и получения резин на его основе. При содержании НЦ в каучуке 2-3 % мас. условная прочность при растяжении вулканизатов увеличивается на 13% (с 30,4 МПа до 34,2 МПа) по сравнению с резиной, не содержащей НЦ.
3. Показано, что водонепенабухающие резины на основе смесей НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, имеют высокую степень первичного и вторичного набухания, низкую степень вымывания набухающего полимера из ВНР и обладают необходимым уровнем физико-механических свойств. Оптимальное содержание Na-КМЦ в смеси НК/Na-КМЦ составляет 45-50 % мас. Максимальная степень набухания ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ (50/50 % мас.), полученной жидкофазным совмещением, в дистиллированной, пластовой воде и нефти составляет 760 % мас., 523 % мас. и 62 % мас. соответственно.
4. Показана возможность использования наноцеллюлозы для модифицирования ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ, полученной методом жидкофазного совмещения. Модифицированные ВНР имеют более высокую степень набухания и лучшие физико-механические свойства по сравнению с немодифицированными резинами на основе НК/Na-КМЦ. В ВНР на основе смеси

НК/Na-КМЦ/НЦ=50/48/2 % мас. условная прочность при растяжении повышается на 30%.

5. Установлено, что в ВНР на основе смеси полимеров НК/Na-КМЦ/НЦ (50/48/2 % мас.), полученной методом жидкофазного совмещения, после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти условная прочность при растяжении выше на 28% и 73 %, соответственно, по сравнению с ВНР без НЦ.

6. Установлено, что при температуре 80 °С разработанная ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ (50/48/2 % мас.), полученной методом жидкофазного совмещения, обладает хорошей способностью к объемному набуханию в пластовой воде (495 % об.) при длительном времени экспозиции (45 суток), при этом разрушение образца не происходит.

7. Показано, что использование комбинации натурального каучука и хлоропренового каучука для создания многослойных водонефтенабухающих резин позволяет регулировать скорость и время набухания, а также сохранить на достаточном уровне физико-механические свойства после экспозиции в дистиллированной воде, пластовой воде и в нефти. По сравнению с импортной ВНР "KRAIBURG" условная прочность при растяжении разработанной двухслойной ВНР выше: на 75% до набухания; на 305% после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде; на 293% после 7 суток экспозиции в нефти.

Перспективным направлением дальнейшего развития работы является использование жидкофазных технологий при получении водонефтенабухающих резин, обладающих высокой степенью набухания в жидких средах и способных к повторному набуханию, продлевая срок службы изделий, с целью применения их в материалах пакерного оборудования для нефтегазодобычи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Многокомпонентные полимерные смеси / Под ред. Р.Ф. Голда – М.: Химия, 1974. – 328 с.
2. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты : пер. с англ. / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг; под ред. Ю.К. Годовского. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
3. Казымов, Ш.П. Обзор конструкций, набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Азербайджана / Ш.П. Казымов, Э.С. Абдуллаева, Н.М. Раджабов // Научные труды. – 2015. - №3. – С.43-51.
4. Ахмедзянова, Д.М. Разработка и изучение свойств гидросорбционного материала на основе смесового термопластичного вулканизата / Д.М. Ахмедзянова, М.Ф. Галиханов, Н.Р. Никитин // Каучук и резина. – 2016. - №6. – С.6-15.
5. Лопатина, С.С. Разработка и исследование свойств водонефтенабухающих эластомеров для заколонных пакеров: дис. ... канд. тех. наук. / С.С. Лопатина. – Волгоград, 2021. – 131 с.
6. Махмутов, И.Х. Результаты промысловых испытаний разбурываемых пакеров в скважинах малого диаметра / И.Х. Махмутов, О.В. Салимов, Р.Г. Габдуллин // Нефтепромысловое дело. – 2015. - №8. – С.30-33.
7. Пат. 2849070А США : Е 21 В 33/12, Y 10 S 277/934. Well packer / George P Maly ; заявитель и патентообладатель Union Oil Co of California. - № 19560575563; заявл. 02.04.1956; опубл. 26.08.1958.
8. Пат. 2945541А США: Е 21 В 33/1208. Well packer / George P Maly, Roland F Krueger; заявитель и патентообладатель: Union Oil Co of California. - № US540873А; заявл. 17.10.1955; опубл. 19.07.1960.
9. Пат. 4546033 США: С 08 F 265/02, С 08 F 20/00, А 61 L 15/60, Y 10 T 428/24405. Gasket sheet / Lawrence R. Parks; заявитель и патентообладатель The Procter & Gamble Company. - № 19810573804; заявл. 26.12.1979; опубл. 20.10.1981.
10. Пат. 0200789А4 Европейское патентное ведомство, МПК: А 47 С 27/20. Cushion material and products using thereof / Yoshihiko Kitagawa, Masashi Aoshima;

заявитель и патентообладатель Sumitomo Chemical Co Ltd (JP). - № 19850678673; заявл. 17.12.1983; опубл. 20.11.1985.

11. Пат. 2214994 Великобритания, МПК : E 21 D 11/385, F 16 J 15/104. Caulking materials / Jeremy John Lanning; заявитель и патентообладатель - Charcon Tunnels Ltd. - № 198808803551/4; заявл. 16.02.1988; опубл. 13.09.1989.

12. Пат. 1145470 Япония, МПК: C 09 K 3/10. Sealing compound utilizing water swelling rubber and its manufacture / Yoshihiro Shimono; заявитель и патентообладатель Yoshihiro Shimo№ - № 19850679732; заявл. 18.08.1985; опубл. 22.07.1989.

13. Pervez, T. Comparison between fresh and exposed swelling elastomer / T. Pervez, S. Z. Qamar, M. Van De Velden // J Elast Plast. – 2012. – Vol.518, №44. – P. 237-250.

14. Новаков, И.А. Состояние и тенденции развития производства и применения водонефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования/ И.А. Новаков, С.С. Лопатина, Я.Ю. Савченко // Каучук и резина. – 2019. – Т.78. - №4. – С.228-234.

15. Сабиров, Р.К. Разработка и применение водонефтенабухающих резин для пакеров нефтедобывающей промышленности / Р.К. Сабиров, Р.Р. Галимов, А.К. Азизова // Каучук и резина. – 2018. – Т.77. - №2. – С.106-112.

16. Saijun, D. Water absorption and mechanical properties of water-swellaable natural rubber/ D. Saijun, C. Nakason, A. Kaesaman, P. Klinpituksa // Sonklanakarinn Journal of Science and Technology. – 2009. – Vol. 5. – P.561-565.

17. Dehbari, N. Water swellaable rubber composites: an update review from preparation to properties / N. Dehbari, Y. Tang. // J. Appl Polym Sci. – 2015. – Vol. 123. – P.42786-42797.

18. Бабкин, В.И. Уплотнительные материалы для герметизации гидравлических систем / В.И. Бабкин, Е.Т. Сидельникова // Химическая промышленность. – 2011. - №5. – С.54-59.

19. Tendeka website / High performance water swelling elastomers save time and money in the Bakken [Электронный ресурс] – <http://tendeka.com/news->

and events/high-performance-water swelling-elastomers-save-time-and-money-in-the-bakke.

20. Akhtar, M. Swelling elastomer applications in oil and gas industry / M. Akhtar, S.Z. Qamar, T. Pervez // J. Trends Dev. Mach. Assoc. Technol. – 2012. – Vol.16, №1. – P. 71-74.
21. Прохорова, С.Н. Исследование процессов водонабухания пакерных резин / С.Н. Прохорова, В.В. Иванов, И.С. Пятов // Каучук и резина. – 2018. – Т.77. - №1. – С.30-33.
22. Набухающие пакеры [Электронный ресурс] / ООО «Алтим», продукция. - Режим доступа : <https://www.all-team.org/swell-packer>.
23. Кайзер, Ю.Ф. Результаты исследования степени набухания резинотехнических изделий систем гидропривода в смесях рабочей жидкости с легкими фракциями нефти / Ю.Ф. Кайзер, А.В. Лысянников, Н.Н. Малышева // Современные проблемы науки и образования. – 2014. - №16. – С.159-164.
24. Chai, A.B. Mechanical characteristics of swollen elastomers under cyclic loading / A.B. Chai, A. Andriyana, E. Verron, M.R. Johan // Materials & Design. – 2013. – Vol.16. – P. 71-74.
25. Куренов, М. В. Особенности использования разбухающих пакеров для разобщения горизонтальных участков скважин на шельфе Каспийского моря / М. В. Куренов, Д. В. Елисеев // Вестник АГТУ. – 2011. – № 2. – С. 69–72.
26. Dehbari, N. Neutralisation and compatibilisation effects on novel water-swellaable rubber composites / N. Dehbari, J. Zhao, R. Peng, Y. Tang // Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 50, №15. – P. 5157-5164.
27. Пат. 20190055807A1 США, МПК: E 21 B 33 / 1208, E 21 B 43 / 08, E 21 B 43 / 13. Packers having controlled swelling / Anil Sadana, Anton Kovalchuk; заявитель и патентообладатель Baker Hughes Inc. - № 15 / 679, 665; заявл. 17.08.2017; опубл. 21.02.2019.
28. Merzlyak, A. Genetically engineered nanofiber-like viruses for tissue regenerating materials / A. Merzlyak, S. Indrakanti, S.W. Lee // Nano letters. – 2009. – Vol. 9, №2. – P. 846-852.

29. Исаев, А.А. Разобшение пластов и изоляция межпластовых перетоков с применением водонефтенабухающих пакеров / А.А. Исаев, Р.Ш. Тахаутдинов, В.И. Малыхин // Ресурсы Европейского севера. Технологии и экономика освоения. – 2017. - № 1. – С.51-61.
30. Дик, Д.С. Как улучшить резиновые смеси. 1800 практических рекомендаций для решения проблем: Пер. с англ. СПб.: ЦОП «Профессия», 2016. – 352с.
31. Ушмарин, Н.Ф. Разработка ограниченно разбухающей в нефти резины для пакеров / Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров, Д.В. Пелипенко, Н.И. Кольцов // Каучук и резина. – 2019. – Т.78. - №4. – С.214-219.
32. Кильмухаметов, М.Д. Синтез и сравнительный анализ суперабсорбирующих полимеров / М.Д. Кильмухаметов, И.Ф. Садретдинов, И.А. Султанбекова // Тез. докл. Наука и образование в XXI веке. сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции: в 8 частях. ООО «АР-Консалт». Уфа. – 2014. – С.45-56.
33. Холназаров, Б.А. Получение и характеристика суперабсорбирующего полимера прививочной полимеризацией крахмала / Б.А. Холназаров, Х.Х. Тураев // Universum: технические науки. – 2020. – Т.77. - №8. – С.59-62.
34. Nakason, C. Synthesis and characterization of water swellable natural rubber vulcanizates /C. Nakason, Y. Nakaramontri, A. Kaesaman, W.Kangwansuk, S. Kiatkamjornwong // European Polymer Journal. – 2013. – Vol. 49, №5. – P. 1098-1110.
35. Kabiri, K. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review / K. Kabiri, H. Omidian, M.J. Zohuriaan-Mehr, S. Doroudiani // Polymer composites. – 2011. – Vol. 32, №2. – P. 277-289.
36. Bartkowiakb, G. Superabsorbents and their medical applications / G. Bartkowiakb, I. Frydrych // Handbook of Medical Textiles. – 2011. – Vol. 7. – P.505-546.
37. Dayal, U. Synthesis of acrylic superabsorbents / U. Dayal, SK. Mehta // Journal of Macromolecular Science. – 1999. – Vol. 39. – P.507-525.

38. Пат. 2641700 Российская Федерация / Суперабсорбирующий полимер и способ его изготовления / С.М. Ли, Й.С. Ким, К.С. Ох, Й.И. Янг, Й.Х. Ким. – заявл. 03.12.2014, опубл. 22.01.2018.
39. Kulicke, W.M Structure and swelling of some synthetic, semisynthetic, and biopolymer hydrogels / W.M Kulicke, H. Nottelmann // *Polymers in Aqueous Media*. – 1989. – Vol. 2. – P.15-44.
40. Пат. 2763736 Российская Федерация / Способ получения композитного суперабсорбирующего полимера на основе хитозана с улучшенной влагопоглощающей способностью / О.В. Карманова, С.Г. Тихомиров, В.Н. Попов, М.С. Лавлинская, А.В. Сорокин, П.Т. Суханов. – заявл. 30.12.2020, опубл.30.12.2021.
41. Omidian, H. Polymer chemistry attractiveness: Synthesis and swelling studies of glutinous hydrogels in the advanced academic laboratory / H. Omidian, M.J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabir, K. Shah // *Journal of Polymer Materials*. – 2004. – Vol. 21. – P.281-292.
42. Polgar, L.M. Water-swellaable elastomers: synthesis, properties and applications / L.M. Polgar, F. Francesca, C. Juul, R. Patrizio, A.B. Antonius, D. Martin, P. Francesco // *Rev Chemistry Engineering*. – 2017. – Vol. 35, №1. – P. 45-72.
43. Fanta, G.F. Copolymers of starch and polyacrylonitrile. Influence of granule swelling on copolymer composition under various reaction conditions / G.F. Fanta, R.C. Burr, C.R. Russell, C.E. Rist // *Journal of Macromolecular Science Chemistry*. – 1970. – Vol. 4. – P.331-339.
44. Fanta, G.F. Absorbent polymers from starch and flour through graft polymerization of acrylonitrile and comonomer mixtures / G.F. Fanta, R.C. Burr, W.M. Doane, C.R. Russell // *Starch-Stärke*. – 1978. – Vol. 30. – P.237-242.
45. Mohammad, J. Superabsorbent Polymer Materials: A Review / J. Mohammad, M. Zohuriaan, K. Kourosch // *Iranian Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 17. – P.451-477.
46. Кильмухаметов, М.Д. Обзор современных технологий получения суперабсорбирующих полимеров (сап) для комплекса акриловой кислоты оао

"газпром нефтехим салават" / М.Д. Кильмухаметов, И.Ф. Садретдинов // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т.21. - №2. – С.5-14.

47. Шаповалов, С.В. Разработка новых типов суперабсорбентов на базе эмульсионного полиакрилонитрила / С.В. Шаповалов, G. Sackmann // Наука и современность. – 2010. - №6. – С.293-297.

48. Шарафутдинов, К.Б. Эффективность применения суперабсорбирующего полимера в бетоне / К.Б. Шарафутдинов, Г.Г. Кашеварова, К.А. Сарайкина // Техника и технология силикатов. – 2021. – Т.28. - №4. – С.190-194.

49. Семенова, Н.А. Исследование влияния микросфер на упруго-деформационные свойства водонефтенабухающей резины / Н.А. Семенова, К.В. Ефимов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т.69. - №2. – С.29-34.

50. Кузнецов, В.А. Влагопоглощающая способность редкосшитого полимерного материала со свойствами суперабсорбента / В.А. Кузнецов, М.С. Лавлинская, И.В. Останкова, В.Ф. Селеменев, В.Н. Семенов, А.Л. Лукин // Известия ВолгГТУ. – 2017. – Т.17. - №3. – С.484-489.

51. Азизова, А.К. Разработка водонефтенабухающих пакеров для разобщения пластов и снижения водопритока нефтедобывающих скважин / А.К. Азизова, А.А. Габбасова, Р.И. Катеев // Бурение и нефть. – 2015. - №7. – С.60-62.

52. Ефимов, К.В. Разработка водонефтенабухающей резины для уплотнительных элементов / К.В. Ефимов, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов // Материалы XXVII научно-техн. конф. «СЫРЬЕ, МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИИ – 2022». М. – 2022. – С. 102.

53. Ваниев, М.А. Оценка способности резины на основе бнк к повторному набуханию при контакте с водой и водными растворами хлорида натрия / М.А. Ваниев, С.С. Лопатина, Е.С. Бочкарев, Г.В. Коробейников, А.А. Бахтуров // Каучук и резина.– 2021. – Т.80. - №5. – С.250-254.

54. Катеев, Р.И. Опыт применения водонефтенабухающих заколонных пакеров «TamInternational» / Р.И. Катеев, А.Р. Исхаков, И.М. Зарипов // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть. – 2011. – С. 213-220.

55. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учеб. пособие / Ю. Д. Семчиков; НТУ им. Н. И. Лобачевского. – Нижний Новгород: Академия, 2003. – 368 с.
56. Monika, Z. Swelling of EPDM rubbers for oil-well applications as influenced by medium composition and temperature / Z. Monika, S. Roger, K.D. Wilma, B. Dariusz, W.M.N. Jacques // *Elasomery*. – 2016. – Vol. 20. – P.6–17.
57. Ajaman, A. Water-swallowable rubber blend from epoxidized natural rubber and superabsorbent polymer composite / A. Ajaman, K. Azizon, K. Pairote // *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*. – 2020. – Vol. 36. – P.63–77.
58. Liu, C. Mechanical properties, water-swallowing behavior, and morphology of water-swallowable rubber prepared using crosslinked sodium polyacrylate / C. Liu, J. Ding, L. Zhou, S. Chen // *Journal of applied polymer science*. – 2006. – Vol. 102, №2. – P. 1489-1496.
59. Алексеева, Т.Т. Влияние кинетических параметров образования взаимопроникающих полимерных сеток полиуретан-полистирол на их теплофизические и вязкоупругие свойства / Т.Т. Алексеева, С.И. Грищук, Ю.С. Липаток, Н.В. Бабкина, Н.В. Ярова // *Высокомолекулярные соединения*. – 2003. – Т.123. - №8. – С.1237-1245.
60. Yang, C. Material properties of the seal gasket for shield tunnels: A review / C. Yang, S.L. Shen, D.W. Hou, S.M. Liao, D.J. Yuan // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 191. – P.877-891.
61. Lee, W.F. Superabsorbent polymeric materials. Swallowing behaviors of crosslinked poly(sodium acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) in aqueous salt solution / W.F. Lee, R.J. Wu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – Vol. 67. – P.1099-1114.
62. Ren, W. Investigation on the water-swallowing properties of chlorinated polyethylene modified by in situ formed sodium acrylate / W. Ren, Y. Zhang, Z. Peng, Y. Zhang // *Polymer Testing*. – 2004. – Vol. 23, №7. – P. 809-816.
63. Liu, T.D. Water absorbing mechanisms of high water absorbent resin / T.D. Liu, J. Liu // *Polymer Bulletin*. – 1994. – Vol. 3. – P. 181-185.

64. Сандалов С.И. Разработка термоагрессивостойких резин на основе комбинаций бутадиен-нитрильных каучуков для уплотнительных элементов: дис. ... канд. тех. наук./С.И. Сандалов . – Чебоксары, 2014. – 101с.
65. Chai, A.B. Mechanical characteristics of swollen elastomers under cyclic loading / A.B. Chai, A. Andriyana, E. Verron, M.R. Johan // *Materials & Design*. – 2013. – Vol. 44. – P. 566-572.
66. Hatakeyema, T. Studies on bound water in poly (vinyl alcohol) Hydrogel by DSC and FT-NMR / T. Hatakeyema, A. Yamauchi, H. Hatakeyema // *European Polymer Journal*. – 1984. – Vol. 20. – P. 61-66.
67. Li, W. States of water in partially swollen poly (vinyl alcohol) hydrogels / W. Li, F. Xue, R. Cheng // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46. – P. 12026–12031.
68. Shuai, L. Water-swellaible thermoplastic vulcanizates based on ethylene–vinyl acetate copolymer/chlorinated polyethylene/ cross-linked sodium polyacrylate/nitrile butadiene rubber blends / L. Shuai, L. Fengzheng, D. Fanglin, W. Zhaobo // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2014. – Vol. 27, №8. – P. 1112–1126.
69. Omidian, H. A model for the swelling of superabsorbent polymers / H. Omidian, S.A. Hashemi, P.G. Sammes, I. Meldrum // *Polymer* . – 1998. – Vol. 39, №26. – P. 6697–6704.
70. Zheng, Y. States of water in partially swollen poly (vinyl alcohol) hydrogels / Y. Zheng, T. Gao, A. Wang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – Vol. 47. – P. 1766-1773.
71. Kabiri, K. Superabsorbent hydrogel composites / K. Kabiri, M.J. Zohuriaan-Mehr // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2003. – Vol. 14. – P. 438-444.
72. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров : учеб. пособие для хим. фак. ун-тов / А. А. Тагер. – 4-е изд., перераб. и доп. ; под ред. А. А. Аскадского. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
73. Егоров, Е.Н. Влияние функциональных ингредиентов на физико-механические и эксплуатационные свойства резин для водонефтебухающих уплотнительных элементов / Е.Н. Егоров, Н.Ф. Ушмарин, К.В. Ефимов, С.И.

- Сандалов, И.С. Спиридонов, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т.58. - №6. – С.152-157.
74. Amnuaypanich, S. Natural rubber/poly(acrylic acid) semi-interpenetrating polymer network membranes for the pervaporation of water-ethanol mixtures / S. Amnuaypanich, N. Kongchana // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – Vol. 114. – P. 3501-3509.
75. Царева, Л.Ю. Исследование влияния гидросорбционных добавок на свойства водонефтенабухающей резины / Л.Ю. Царева, К.В. Ефимов, Е.Н. Егоров // Научному прогрессу – творчество молодых. – 2021. - №1. – С.197-200.
76. Каблов, В.Ф. Разработка нефтенабухающих эластомеров для уплотнительных элементов пакерного оборудования / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Т.В. Крекалева, Е.В. Шапоров, Е.Е. Ситников // Известия ВолгГТУ. – 2019. – Т.228. - №5. – С.63-66.
77. Park, J.H. Preparation and characterization of water-swellaable natural rubbers / J.H. Park, D. Kim //Journal of applied polymer science. – 2001. – Vol. 80, №1. – P. 115-121.
78. Черезова, Е.Н. Использование порошковой целлюлозы из соломы овса в составе ограниченно набухающих резин для уплотнительных элементов / Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, Х.С.М. Абдельрехим, К.А. Момзякова // Каучук и резина. – 2020. – Т.79. - №2. – С.72-75.
79. Zhang, Z. Mechanical properties, water swelling behavior, and morphology of swellaable rubber compatibilized by PVA-g-PBA / Z. Zhang, G. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, D. Yu, X. Hu, X. Tang //Polymer Engineering & Science. – 2004. – Vol. 44, №1. – P. 72-78.
80. Торопынин, В.В. Совершенствование технических средств для разобщения пластов и изоляции межпластовых перетоков / В.В. Торопынин, В.И. Ванифатьев, А.В. Власов // Бурение и нефть. – 2009. - №12. – С.49-51.
81. Исаев, А.А. Разобщение пластов и изоляция межпластовых перетоков при помощи водонефтенабухающих пакеров / А.А. Исаев, В.И. Малыхин, А.А. Шарифуллин // Булатовские чтения. – 2015. – Т.3. - №1. – С.127-132.

82. Sperling, L.H. Interpenetrating polymer networks. In *Polymer blends handbook* / L.H. Sperling, R. Hu // Springer Netherlands. – 2003. – Vol. 7. – P. 417-447.
83. Silverstein, M.S. Porous polyurethanes synthesized within high internal phase emulsions / M.S. Silverstein, D. David // *Journal of Polymer Science*. – 2009. – Vol. 47. – P. 5806-5814.
84. Кусаинова, Г.К. Получение и модификация взаимопроникающих сеток на основе природных полимеров и производных акриловой кислоты / Г.К. Кусаинова, Н.М. Жунусбекова, Т.К. Искакова, Н.С. Чинибаева, Н.С. Худайбергенов // *Известия высших учебных заведений*. – 2022. – Т.65. - №3. – С.83-90.
85. Резниченко, С.В. Каучуки и ингредиенты / С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозов. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
86. Chen, W.Y. Simultaneous Preparation of PI/POSS Semi-IPN Nanocomposites / W.Y. Chen, K.S. Ho, T.H. Hsieh, F.C. Chang, Y.Z. Wang // *Macromolecular rapid communications*. – 2006. – Vol. 27, №6. – P. 452-457.
87. Dongyan, T. Preparation, morphology, and thermoelectric property studies of BaTiO₃ superfine fiber/castor oil polyurethane-based IPN nanocomposites / T. Dongyan, Q. Liangsheng, J. Zheng, C. Weimin // *Journal of applied polymer science*. – 2002. – Vol. 84, №4. – P. 709-715.
88. Bhattacharya, A. Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications / A. Bhattacharya, B.N. Misra // *Progress in polymer science*. – 2004. – Vol. 29, №8. – P. 767-814.
89. Hron, P. Water-swallowable rubbers containing powdery poly (acrylamide) hydrogel / P. Hron, Z Vymazalova, P. Lopour // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 1997. – Vol. 245, №1. – P. 203-210.
90. Zhang, Z. Chlorohydrin water-swallowable rubber compatibilized by an amphiphilic graft copolymer. II. Effects of PVA-g-PBA and CPA on water-swallowing behaviors / Z. Zhang, G. Zhang, D. Li, Z. Liu, X. Chen // *Journal of applied polymer science*. – 1999. – Vol. 74, №13. – P. 3145-3152.

91. Гаврилов, А.А. Моделирование фазового поведения и механических свойств идеальных взаимопроникающих сеток / А.А. Гаврилов, П.И. Кос, А.В. Чертович // Высокомолекулярные соединения. – 2016. – Т.58. - №6. – С.595-603.
92. Jalili, K. Relationships between the morphology, swelling and mechanical properties of poly (dimethyl siloxane)/poly (acrylic acid) interpenetrating networks / K. Jalili, F. Abbasi, S.S. Oskoe, Z. Alinejad // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2009. – Vol. 2, №15. – P. 534-541.
93. Yoo, S.H. Mechanical and swelling properties of PDMS interpenetrating polymer networks / S.H. Yoo, C. Cohen, C.Y. Hui // Journal Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 6226-6235.
94. Тужиков, О.И. Модификация эпоксидиановых смол фосфорсодержащими метакрилатами для получения компаундов типа взаимопроникающих полимерных сеток /О.И. Тужиков, Т.В. Хохлова, С.Н. Бондаренко, М. Дхайбе, С.А. Орлова // Журнал прикладной хими. – 2009. – Т.82. - №11. – С.1887-1893.
95. Коробейников, Г.В. Влияние волокнистого наполнителя на свойства водонефтенабухающих резин для пакерного оборудования нефтегазодобычи / Г.В. Коробейников, С.С. Смирнова, М.А. Ваниев, Д.А. Нилидин, С.В. Борисов, И.А. Новаков // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2022. – Т.131. - №11. – С.84-87.
96. Zhang, Z. Chlorohydrin water-swellaible rubber compatibilized by an amphiphilic graft copolymer. III. Effects of PEG and PSA on water-swelling behavior / Z. Zhang, G. Zhang, C. Wang, D. Liu, Z. Liu, X. Chen // Journal of applied polymer science. – 2001. – Vol. 79, №14. – P. 2509-2516.
97. Wang, G. Preparation and water-absorbent properties of a water-swellaible rubber / G. Wang, M. Li, X. Chen // Journal of applied polymer science. – 1998. – Vol. 68, №8. – P. 1219-1225.
98. Жуковский, В.А. Придание волокнистым поликапроамидным материалам ионообменных свойств химически инициированной привитой сополимеризацией / В.А. Жуковский, В.А. Хохлова, Т.С. Филипенко, Т.Ю. Анущенко // Вестник ВоронГТУИТ. – 2022. – Т.84. - №1. – С.232-237.

99. Zhang, G. Chlorohydrin water swellable rubber compatibilized by an amphiphilic graft copolymer. I. Synthesis and characterization of compatibilizer PVA-g-PBA / G. Zhang, Z. Zhang, F. Xie, X. Hu, X. Luo, X. Chen // Journal of applied polymer science. – 1999. – Vol. 75, №8. – P. 977-986.
100. Мустафаева, Ф.А. Влияние компатибилизатора на свойства высоконаполненного композита на основе гидроксида алюминия и смеси полиэтиленов высокой и низкой плотности / Ф.А. Мустафаева, Н.Т. Кахраманов, И.А. Исмаилов // Материаловедение. – 2021. - №8. – С.19-26.
101. Ермолович, О.А. Влияние добавок компатибилизатора на технологические и эксплуатационные характеристики биоразлагаемых материалов на основе крахмалонаполненного полиэтилена / О.А. Ермолович, А.В. Макаревич // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79. - №9. – С.1542-1547.
102. Dehbari, N. Neutralisation and compatibilisation effects on novel water-swelling rubber composites / N. Dehbari, J. Zhao, R. Peng, Y. Tang // Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 50, №15. – P. 5157-5164.
103. Резанова, В.Г. Влияние бинарных добавок компатибилизаторов на микро- и макрореологические свойства расплавов смесей полипропилен-сополиамид / В.Г. Резанова, М.В. Цебринко // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т.81. - №4. – С.737-743.
104. Рахимова, Б.У. Наноцеллюлоза: характеристика, модификация и биосовместимость / Б.У. Рахимова, К.К. Кудайбергенов, С.Х. Акназаров, З.А. Мансуров, И.С. Савицкая, О.Ю. Головченко, Г.Т. Смагулова // Новости науки Казахстана. – 2019. – Т.142. - №4. – С.72-91.
105. Зарубина, А.Н. Целлюлоза и наноцеллюлоза. обзор / А.Н. Зарубина, А.Н. Иванкин, А.С. Кулезнев, В.А. Кочетков // Лесной вестник. – 2019. – Т.23. - №5. – С.116-125.
106. Аубакирова, И.У. Сравнительный анализ получения микро- и наноцеллюлозы / И.У. Аубакирова, В.И. Хирхасова, Я.И. Бинецкий // Молодые ученые - развитию национальной технологической инициативы. – 2020. - №5. – С.19-21.

107. Zimmermann, T. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential / T. Zimmermann, N. Bordeanu, E. Strub // Carbohydrate Polymers. – 2010. – Vol. 79. – P. 1086-1093.
108. Muhammad, F.H. Surface Modified Nanocellulose and Its Reinforcement in Natural Rubber Matrix Nanocomposites: A Review / F.H. Muhammad, H.L. Seng, C.L. Wei, F.M. Siti, S.O.E. Syeed, D.P. Byung, A. Anis // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – P. 3241-3265.
109. Пат. 2708307 Российская Федерация / Способ получения нановолокон бактериальной целлюлозы / М.А. Смирнов, В.К. Воробьев, Н.В. Боброва, Н.Н. Смирнов, С.В. Люлин. – заявл. 13.06.2019, опубл. 05.12.2019.
110. Момзякова, К.С. Получение, структура, свойства микрокристаллической и наноцеллюлозы из хлопка / К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, З.Т. Валишина, А.А. Шинкарёв, Р.Я. Дебердеев, А.В. Ибрагимов // Химическая промышленность сегодня. – 2019. - №6. – С.58-63.
111. Гмошинский, И.В. Наноцеллюлозы в пищевой промышленности и медицине: структура, получение и применение / И.В. Гмошинский, В.А. Шипелин, С.А. Хотимченко // Вопросы питания. – 2022. – Т.91. - №3. – С.6-20.
112. Fathin, N.N.M. Nanocellulose and nanoclay as reinforcement materials in polymer composites: A review / N.N.M. Fathin, A.W. Roswanira, A. Nursyfreena // Polymers. – 2020. – Vol. 16. – P. 145-153.
113. Саврай, Р.А. Модуль упругости перлитной стали и его изменение при циклическом нагружении / Р.А. Саврай, А.В. Макаров, В.М. Счастливец, Т.И. Табатчикова, И.Л. Яковлева, Л.Ю. Егорова // Деформация и разрушение материалов. – 2010.- №7. – С.15-19.
114. Gillis, P.P. Effect of hydrogen bonds on the axial stiffness of crystalline native cellulose / P.P. Gillis // Journal of Polymer Science. – 1969. – Vol. 7. – P. 783-794.
115. Dri, F.L. Anisotropy of the elastic properties of crystalline cellulose I β from first principles density functional theory with Van der Waals interactions / F.L. Dri, L.G. Hector, R.J. Moon, P.D. Zavattieri // Celluloses. – 2013. – Vol. 20. – P. 2703-2718.

116. Lin, N. Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect / N. Lin, A. Dufresne // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 59. – P. 302-325.
117. Filpponen, I. Regular linking of cellulose nanocrystals via click chemistry: synthesis and formation of cellulose nanoplatelet gels / I. Filpponen, D.S. Argyropoulos // *Biomacromolecules*. – 2010. – Vol. 11. – P. 1060-1066.
118. Валишина, З.Т. Структура и свойства гидролизованной целлюлозы / З.Т. Валишина, Г.Н. Галиуллина, А.В. Косточко // *Бутлеровские сообщения*. – 2015. – Т.42. - №5. – С.104-111.
119. Пат. 2505545 Российская Федерация / Способ получения наноцеллюлозы / М.Н. Левин, М.И. Белозерских, А.М. Левина. – заявл. 31.07.2012, опубл.27.01.2014.
120. Roman, M. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose / M. Roman, W.T. Winter // *Biomacromolecules*. – 2004. – Vol. 5. – P. 1671-1678.
121. Яценкова, О.В. Оптимизация процесса гидролиза микрокристаллической целлюлозы концентрированной серной кислотой / О.В. Яценкова, Р.З. Пен, А.М. Скрипников, Н.Г. Береговцова, Б.Н. Кузнецов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – Т.24. - №6. – С.811-819.
122. Болтовский, В.С. Ферментативный гидролиз растительного сырья: состояние и перспективы / В.С. Болтовский // *Известия Национальной академии наук Беларуси*. – 2021. – Т.57. - №4. – С.502-512.
123. Jonoobi, M. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion / M. Jonoobi, J. Harun, A.P. Mathew, K.Oksman // *Composites Science and Technology*. – 2010. – Vol. 70, №12. – P. 1742-1747.
124. Ткачева, Н.И. Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов / Н.И. Ткачева, С.В. Морозов, И.А. Григорьев, Д.М. Могнонов, Н.А. Колчанов // *Высокомолекулярные соединения*. – 2013. – Т.55. - №8. – С.1086-1107.

125. Nasir, M. Nanocellulose: Preparation methods and applications / M. Nasir, R. Hashim, O. Sulaiman, M. Asim // *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*. – 2017. – Vol. 11. – P. 261-276.
126. Saito, T. Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose / T. Saito, Y. Nishiyama, J.L. Putaux // *Biomacromolecules*. – 2006. – Vol. 7. – P. 1687- 1691.
127. Топтунов, Е.А. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения / Е.А. Топтунов, Ю.В. Севастьянова // *Химия растительного сырья*. – 2021. - №4. – С.31-45.
128. Орлов , В.Ю. Производство и использование технического углерода для резин / В.Ю. Орлов, А.М. Комаров, Л.А. Ляпина // *Учебное пособие*. – Ярославль.: зд-во Александр Рутман, 2002. – 512с.
129. Сугоняко, Д.В. Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов / Д.В. Сугоняко, Л.А. Зенитова // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т.18. - №5. – С.94-99.
130. Yan, N. The role of reduced graphene oxide on chemical, mechanical and barrier properties of natural rubber composites / N. Yan, G. Buonocore, M. Lavorgna, S. Kaciulis, S.K. Balijepalli, Y.H. Zhan, H.S. Xia, L. Ambrosio // *Compos. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 102. – P. 115-121.
131. Холодников, Ю.В. Дисперсные наполнители для промышленных композитов / Ю.В. Холодников, В.М. Таугер, И.А. Волегжанин // *Евразийский союз ученых*. – 2016. – Т.22. - №1. – С.155-159.
132. Гадельшин, Р.Н. Влияние вида и содержания наполнителей на свойства высоконаполненных силиконовых резин / Р.Н. Гадельшин, Ю.Н. Хакимуллин, А.Д. Хусаинов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т.15. - №17. – С.96-99.
133. Коротнева, И.С. Биодеструктурируемый полимерный композиционный материал на основе искусственного латекса и бионаполнителя / И.С. Коротнева, К.Е. Дмитриев, А.А. Ершов // *Chemical Bulletin*. – 2021. – Т.4. - №3. – С.46-55.

134. Анпилова, А.Ю. Способы модификации целлюлозы при разработке полимерных композиционных материалов (обзор) / А.Ю. Анпилова, Е.Е. Масталыгина, Н.П. Храмеева, А.А. Попов // Химическая физика. – 2020. – Т.39. - №1. – С.66-74.
135. Siqueira, G. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications / G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne // Polymers. – 2010. – Vol. 2. – P. 728-765.
136. Favier, V. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers / V. Favier, H. Chanzy, J. Y. Cavaille // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28, №18. – P. 6365–6367.
137. Bùi Minh Quý. Nghiên cứu tổng hợp composit PANi và các phụ phẩm nông nghiệp để xử lý các kim loại nặng Pb (II), Cr (VI) và Cd (II): дис. канд. тех. наук / Bùi Minh Quý. – Hanoi, 2015. – 132 с.
138. Патент 57212231 Япония, МКИ: C08J3/12, C08J3/12. Preparation of cellulose powder having particular shape / Miyamoto Kimito // Asahi Chemical Ind.-№ 19810624; Заявлено 24.06.1981; Опубл. 27.12.1982. - 6 с.
139. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович // Учебное пособие. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
140. Wang, J. Direct preparation of cellulose nanofibers from bamboo by nitric acid and hydrogen peroxide enables fibrillation via a cooperative mechanism / J. Wang, X. Li, J. Song, K. Wu, Y. Xue, Y. Wu, S. Wang // nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – P. 943-953.
141. Хо, Х.Н. Влияние температуры кислотного гидролиза на морфологию наноцеллюлозы из бамбука / Х.Н. Хо, А.П. Рахматуллина, К.З. Ле // Тезисы докл. XII Всерос. научной конф. с межд. участием и школы молодых ученых «Химия и технология растительных веществ». Киров: ИБФРМ РАН, 2022. – С. 228.
142. Ho, K.N. Bamboo cellulose based single cell protein and nanocellulose by dilute sulfuric acid hydrolysis and fermentation / K.N. Ho, A.P. Rakhmatullina, Q.D. Le, H.C. Nguyen, T.D. Ha, Y.D.T. Tran // EBWFF 2023 - International Scientific Conference Ecological and Biological Well-Being of Flora and Fauna. – 2023. – Vol. 420. – P. 1-8.

143. Барбаш, В.А. Влияние условий гидролиза органосольвентной целлюлозы из волокон кенафа на физико-химические свойства получаемой наноцеллюлозы / В.А. Барбаш, О.В. Яценко, В.А. Опольский // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2018. – Т.54. - №3. – С.175-180.
144. Хо, Х.Н. Влияние времени гидролиза на морфологию наноцеллюлозы из бамбука / Х.Н. Хо, А.П. Рахматуллина, К.З. Ле // Сб. тр. Всерос. фестиваля студ. и молодёжи «ЧЕЛОВЕК. ГРАЖДАНИН. УЧЁНЫЙ. (ЧГУ-2022)». Чебоксары: ЧГУ им. И.Н. Ульянова, 2023. – С. 160-161.
145. Xie, H. Recent strategies in preparation of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials / H. Xie, H. Du, X. Yang, C. Si // International Journal of Polymer Science. – 2018. – Vol. 5. – P. 1- 25.
146. Khalil, H.P.A. The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fiber and various matrices / H.P.A. Khalil, H. Ismail,, H.D. Rozman, M.N. Ahmad // European Polymer Journal. – 2001. – Vol. 37, №5. – P. 1037-1045.
147. Nacos, M. Kenaf xylan—A source of biologically active acidic oligosaccharides / M. Nacos, P. Katapodis, C. Pappas, D. Daferera, P. A.Tarantilis, P. Christakopoulos // Carbohydrate Polymers. – 2006. – Vol. 66, №1. – P. 126-134.
148. Troedec, M.L. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibers / M.L. Troedec, D. Sedan., C. Peyratout, J.P. Bonnet., A. Smith., R. Guinebretiere, V. Gloaguen, P. Krausz // Applied Science and Manufacturing. – 2008. – Vol. 39, №3. – P. 514-522.
149. Wang, J. Direct preparation of cellulose nanofibers from bamboo by nitric acid and hydrogen peroxide enables fibrillation via a cooperative mechanism / J. Wang, X. Li, J. Song, K.Wu, Y. Xue, Y. Wu, S. Wang // nanomaterials . – 2020. – Vol. 10. – P. 943-955.
150. Du, L. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from the bio-ethanol residuals / L. Du, J. Wang, Y. Zhang, C. Qi, M.P. Wolcott, Z.Yu // nanomaterials. – 2017. – Vol. 7, №3. – P. 51-59.

151. Момзякова, К.С. Получение наноцеллюлозы из недревесного растительного сырья / К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, М.С. Вершинин, В.В. Лексин, А.А. Момзяков, Р.Я. Дебердеев // Химия растительного сырья. – 2019. - №3. – С.15-21.
152. Петров, А.В. Композиционный материал на основе наноцеллюлозы / А.В. Петров, Н.В. Аверьянова, М.Р. Гибадуллин, А.Д. Мутыгуллина // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. - №5. – С.72-75.
153. Neves-Junior, W.F. P. Influence of fabrication process on the final properties of natural-rubber latex tubes for vascular prosthesis / W.F.P. Neves-Junior, M. FerreiraI, M.C.O. AlvesI, C.F.O. GraeffI, M. MulatoI, J. Coutinho-Netto, M.S. Bernardes // Brazilian journal of physics. – 2006. – Vol. 36. – 586-591.
154. Martin, G.T. Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: Preparation and characterization / G.T. Martin, A. Eldho, P. Jyotishkumar, J.M. Hanna, A.P. Laly, T. Sabu // International Journal of Biological Macromolecules. – 2015. – Vol. 81. – P. 768-777.
155. Хо, Х.Н. Жидкофазная модификация натурального каучука наноцеллюлозой и свойства его вулканизатов / Х.Н. Хо, А.П. Рахматуллина, К.З. Ле // Вестник технологического университета. – 2023. – Т.26. - №7. – С.50-56.
156. Jailudin, N.A.H. The Effect of Curing Temperature on Cellulose Nanocrystal Reinforced Natural Rubber Latex / N.A.H. Jailudin, K.N.M. Amin // Journal of chemical engineering and industrial biotechnology. – 2020. – Vol. 1. – P. 20–25.
157. Chawalitsakunchai, W. Properties of natural rubber reinforced with nano cellulose from pineapple leaf agricultural waste / W. Chawalitsakunchai, P. Dittanet, S. Loykulnant, P. Sae-oui, S. Tanpichai, A. Seubsai // Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 28. – P. 102594 - 102604.
158. Eldho, A. Green nanocomposites of natural rubber/nanocellulose: Membrane transport, rheological and thermal degradation characterisations / A. Eldho, S.T. Merin, J. Cijo, L.A. Pothen, O. Shoseyov, S. Thomas // Industrial Crops and Products. – 2013. – Vol. 51. – P. 415- 424.

159. Ваниев, М.А. Разработка водонепропускающих эластомеров для пакерного оборудования / М.А. Ваниев, Н.В. Сычев, С.С. Лопатина, Н.В. Солдатова, В.Ю. Шиянов, Е.В. Брюзгин // Известия ВолгГТУ. – 2016. – Т.191. - №11. – С.74-80.
160. Ахмедзянова, Д.М. Исследование гидросорбционного материала на основе термопластичной резиновой смеси / Д.М. Ахмедзянова, М.Ф. Галиханов, Н.Р. Никитин // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – С.76-80.
161. Хо, Х.Н. Водонепропускающие резины. Способы производства и применение. Обзор / Х.Н. Хо, Т.Ч. Динь, А.П. Рахматуллина // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т.41. - №5. – С.24-34.
162. Asrul, M. Morphology, tensile strength and oil resistance of gum rubber sheets prepared from lignin modified natural rubber / M. Asrul, M. Othman, M. Zakaria, N.K. Ahmad // MATEC Web of Conferences. – 2014. – Vol. 13. – P. 4001–4007.
163. Dongya, W. 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, H. Ning, Z. Jing, W. Zhaobo // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2015. – Vol. 54. – P. 1322- 1340.
164. Хо, Х.Н. Использование наноцеллюлозы для модифицирования водонабухающих резины на основе натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы / Х.Н. Хо, А.П. Рахматуллина, К.З. Ле, В.Х. Данг // Ползуновский вестник. – 2023. - №2. – С.208-216.
165. Шачнева, Е.Ю. Изучение физико-химических свойств частиц карбоксиметилцеллюлозы (кмц) в водных растворах / Е.Ю. Шачнева, З.А. Магомедова, Х.З. Малачиева // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – Т.32. - №1. – С.152-156.
166. Черезова, Е.Н. Использование порошковой целлюлозы из соломы овса в составе ограниченно набухающих резин для уплотнительных элементов / Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, Х.С.М. Абдельрехим Абдалла, К.А. Момзякова // Каучук и резина. – 2020. – Т.79. - №2. – С.72-76.

167. Лопатина, С.С. Разработка водонефтенабухающих резин, предназначенных для закоронных пакеров / С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Н.В. Сычев, Д.В. Демидов, Д.А. Нилидин, Е.В. Брюзгин // Известия ВолгГТУ. – 2017. – Т.206. - №11. – С.91-96.
168. Ибрагимов, М.А. Модификация эмульсионного бутадиен-стирольного каучука минеральными и полимерными наполнителями / М.А. Ибрагимов, А.А. Акмырадов, А.П. Рахматуллина // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. - №11. – С.65-69.
169. Нечёсова, Ю.М. Получение эластомерных композиций, наполненных модифицированным карбонатом кальция на стадии латекса: дис. ... канд. тех. наук. / Ю.М. Нечёсова. – Воронеж, 2015. – 135 с.
170. Рахматуллин, А.И. Жидкофазное наполнение каучуков растворной полимеризации кремнекислотным наполнителем: дис. ... канд. тех. наук. / А.И. Рахматуллин. – Казань, 2010. – 151 с.
171. Хо, Х.Н. Разработка водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы / Х.Н. Хо, А.П. Рахматуллина, М.А. Ибрагимов, К.З. Ле, В.Х. Данг // Ползуновский вестник. – 2023. - №2. – С.184-192.
172. Jiang, X.L. Study on preparation and properties of water swellable rubber modified by interpenetrating polymer networks / X.L. Jiang, K. Hu, P. Yang, J. Ren // Rubber and Composites. – 2013. – Vol. 42, №8. – P. 327-333.
173. Sayyad, Z.Q. Performance evaluation of water-swelling and oil swelling elastomers / Z.Q. Sayyad, P. Tasneem, A. Maaz // Journal of Elastomers and Plastics. – 2015. – Vol. 48, №6. – P. 535-546.
174. Москалев, А. С. Получение водонабухающих эластомерных материалов с регулируемыми свойствами : дис. ... канд. тех. наук. / А.С. Москалев. – Воронеж, 2021. – 134 с.
175. Chen, J. The role of dicumyl peroxide in the preparation of chloroprene rubber/starch/sodium acrylate water-swelling composites / J. Chen, S. Shuai-Shuai, Z.Li-Qun, W.You-Ping // Carbohydrate polymers. – 2011. – Vol. 86. – P. 581-586.

176. Моисеев, В.В. Термоэластопласты : учебник / под ред. В.В. Моисеева. – М. : КолосС, 1979. – 440 с.
177. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела : учебник / под ред. С. Моррисон. – М. : КолосС, 1980. – 488 с.
178. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров: учеб. для хим.-технолог. вузов / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Лабиринт, 1994. – 367 с.
179. Hosseinmardi, A. Reinforcement of natural rubber latex using lignocellulosic nanofibers isolated from spinifex grass / A. Hosseinmardi, P.K. Annamalai, L. Wang, D. Martin, N. Amiralian // The Royal Society of Chemistry. – 2017. – Vol. 3. – P. 1-19.
180. Zhang, C. Thermal and Mechanical Properties of Natural Rubber Composites Reinforced with Cellulose Nanocrystals from Southern Pine / C. Zhang, Y. Dan, J. Peng, L. Turng, R. Sabo, C. Clemons // Advances in Polymer Technology. – 2014. – Vol. 33. – P. 21448-21455.
181. Тимофеев, Н.Г. О температурном режиме при бурении скважин в условиях криолитозоны / Н.Г. Тимофеев, Р.М. Скрябин, Р.А. Атласов // Наука и образование. – 2017. – Т.87. - №3. – С.51-56.
182. Ибрагимов, М.А. Исследование повреждений набухающего пакера / М.А. Ибрагимов, Д.А. Архиреев, А.Я. Салихов, Н.Н. Шишкина // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2018. - №2. – С.35-40.
183. Часовников, Д.В. Использование набухающих пакеров при закачивании горизонтальных скважин / Д.В. Часовников // Булатовские чтения. – 2019. – Т.3. - №2. – С.125-128.
184. Исаев, А.А. Результаты внедрения водонефтенабухающих пакеров / А.А. Исаев, Р.Ш. Тахаутдинов, В.И. Малыхин, А.А. Шарифуллин // Нефть. Газ. Новации. – 2018. - №3. – С.38-43.
185. Хо, Х.Н. Разработка двухслойных водонефтенабухающих резин на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы и комбинации каучуков / Х.Н. Хо, А.П. Рахматуллина // Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденции развития: сборник статей XXXV Межд. научно-практ. конф. – Петрозаводск: МЦНП «НОВАЯ НАУКА», 2023. – С. 175-181.

ПРИЛОЖЕНИЕ

АКТ

об испытаниях водонефтенабухающих резин на основе смесей натурального каучука, натрий карбоксиметилцеллюлозы и наноцеллюлозы, полученных методом жидкофазного совмещения, рекомендованных для комплектации пакерного оборудования

В ЦЗЛ АО «КВАРТ» были проведены испытания водонефтенабухающих резин на основе смесей натурального каучука, натрий карбоксиметилцеллюлозы и наноцеллюлозы, полученных методом жидкофазного совмещения, по рецептуре и режимам, разработанным на кафедре технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Результаты испытаний показали, что разрабатываемые водонефтенабухающие резины обладают высокой степенью первичного и повторного набухания в жидких средах (дистиллированной воде, пластовой воде и нефти) и необходимым уровнем физико-механических свойств до и после набухания.

Полученный материал представляет практический интерес и после опытно-промышленных испытаний может быть рекомендован к внедрению в производство.

Генеральный директор АО «КВАРТ»



Р.Р. Галимов