

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2023

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

Научный руководитель: доктор технических наук, старший научный сотрудник,
Рахматуллина Алевтина Петровна

Официальные оппоненты: **Кейбал Наталья Александровна,**
доктор технических наук, доцент, Волжский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Химическая технология полимеров и промышленная экология»

Сандалов Сергей Иванович,
кандидат технических наук, акционерное общество «Чебоксарское производственное объединение имени В.И. Чапаева», заместитель генерального директора резино-технического производства АО «ЧПО им. В.И. Чапаева»

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

Защита состоится 03 апреля 2024 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=150834&id_cat=141.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ауд. А-330, ученый совет и на e-mail: urak@kstu.ru.

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

Автореферат диссертации разослан «.....» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Елена Николаевна Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 бутадиен-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 цели были поставлены 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 водонефтенабухающих резин;

- оценить возможность применения наноцеллюлозы в качестве наноаппенителя 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 работы:

- Усовершенствован технологический процесс получения наноцеллюлозы из бамбука и показана возможность ее использования в качестве наноаппенителя для модифицирования водонефтенабухающих 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 водонефтенабухающих 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 водонефтенабухающих резин на основе смеси ХПК/Na-КМЦ и НК/Na-КМЦ, полученных методом твердофазного смешения.

4. Результаты разработки водонефтенабухающих 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 водонефтенабухающих 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.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 8 работ, среди которых 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 из которых включена в базу Scopus, 3 публикации в сборниках и материалах конференций.

Объём и структура работы. Диссертационная работа изложена на 148 страницах, содержит 60 рисунков и 30 таблиц, включает введение, 3 главы, заключение, список литературы из 187 источников, приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрены актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава посвящена анализу современного состояния исследований в области разработки ВНР.

Вторая глава посвящена объектам и методам исследований. В качестве основы для ВНР были выбраны хлоропреновый каучук (ХПК) и натуральный каучук (НК). В качестве водонефтенабухающих реагентов использовались Na-КМЦ, полиакриламид, аквасин,

крахмал, а также природные полимеры: порошки соломы арахиса, шелухи орехов арахиса и тапиоки.

Приготовление ВНР на основе смеси ХПК/Na-КМЦ проводили твердофазным смешением в два этапа. На первом этапе готовили базовую резиновую смесь без водонабухающего полимера. На втором этапе резиновую смесь смешивали с водонабухающим полимером в резиносмесителе «Брабендер» при 50 °С в течение 5 мин со скоростью 50 об/мин.

Жидкофазное совмещение латекса НК, раствора Na-КМЦ с концентрацией 7% мас. и дисперсии наноцеллюлозы (НЦ) с концентрацией 3% мас. проводили при 20 °С в течение 0,5 ч. Полученные смеси сушили в сушильном шкафу при 80°С и использовали для изготовления резиновых смесей (РС). Вулканизацию осуществляли в гидравлическом вулканизационном прессе.

Упруго-прочностные свойства определяли по стандартным методикам. Степень набухания в различных жидкостях определяли гравиметрическим методом (ГОСТ Р ИСО 1817-2009). Морфологию вулканизатов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL - JSM-6510. ИК-спектры получали на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu). Дифрактограммы измельченных образцов получены с использованием рентгеновского дифрактометра X-Ray Diffractometer Bruker D5005 (Bruker™, Billerica, MA, USA). Термогравиметрические кривые получали на приборе STA 449 F3 Jupiter. Динамическую вязкость дисперсий НЦ определяли с помощью прибора Brookfield-LVT.

В третьей главе обсуждаются экспериментальные данные по получению НЦ из бамбука и исследованию ее свойств; модифицированию натурального каучука НЦ методом жидкофазного совмещения; разработке ВНР для пакеров.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и характеристики наноцеллюлозы из бамбука

В целом, схема получения НЦ из бамбука приведена на рис. 1.



Рисунок 1 – Схема процесса получения наноцеллюлозы из бамбука

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

установления оптимального количества NaOH при сульфатной варке бамбука ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$) определяли выход целлюлозы. Выявлено, что зависимость выхода целлюлозы от количества гидроксида натрия и соответственно сульфида натрия имеет экстремальный характер с максимумом в области количества NaOH = 22,5 % (рис. 2). При дальнейшем увеличении количества щелочи выход целлюлозы снижается, что объясняется частичной деструкцией или растворением целлюлозы. Таким образом, оптимальное количество NaOH при делигнификации бамбука составляет 22,5%.

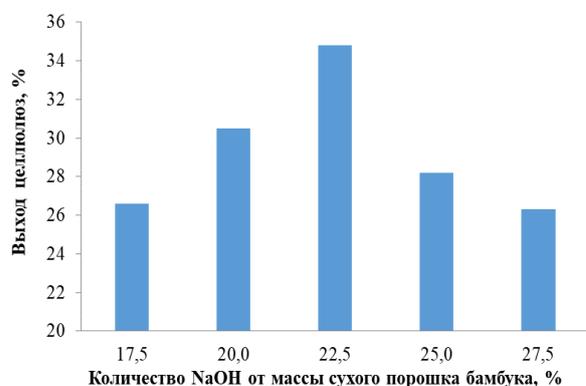


Рисунок 2 – Зависимость выхода целлюлозы от количества NaOH

На стадии кислотного гидролиза (количество H_2SO_4 0,75% от массы отбеленной целлюлозы) проведены исследования по влиянию количества H_2O_2 , температуры и времени процесса для установления оптимальных условий получения НЦ. В образце, полученном без использования H_2O_2 (рис. 3а), появление наноразмерных частиц не наблюдается. При использовании H_2O_2 в количестве 1% (рис. 3б) начинают появляться микрочастицы, но большая часть остается негидролизованной. При использовании H_2O_2 в количестве 3% (рис. 3в) появляется большое количество частиц размером от 80 до 120 нм, между которыми имеется четкое разделение. Увеличение количества H_2O_2 выше 3 % приводит к повышению давления в реакторе. Таким образом, оптимальное количество H_2O_2 для получения НЦ составляет 3 %.

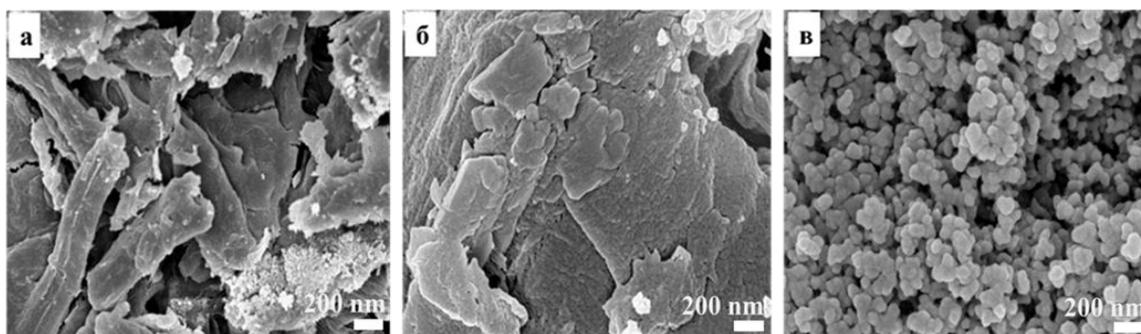


Рисунок 3 – СЭМ-изображение образцов, полученных при гидролизе целлюлозы ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ ч}$) с разным количеством H_2O_2 , в % от массы отбеленной целлюлозы: а - 0; б - 1; в - 3; увеличение – 50 000 х

На рисунке 4 представлены СЭМ-изображения полученных образцов НЦ при изменении температуры в диапазоне 120-150 °С. При 120 °С появляются наноразмерные частицы, но связи между ними еще присутствуют, что свидетельствует о неполном гидролизе целлюлозы (рис. 4а). При 140 °С наряду с наноразмерными частицами имеются агломерированные области (рис. 4б). При 150 °С (рис. 4в) происходит более тщательное разделение частиц, которые имеют поперечный размер волокон в диапазоне 20-100 нм. При $T > 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ снижается выход НЦ, возможно, это связано с более глубокой степенью гидролиза целлюлозы с получением глюкозы. Поэтому для дальнейших исследований за оптимальную температуру нами принято 150 °С.

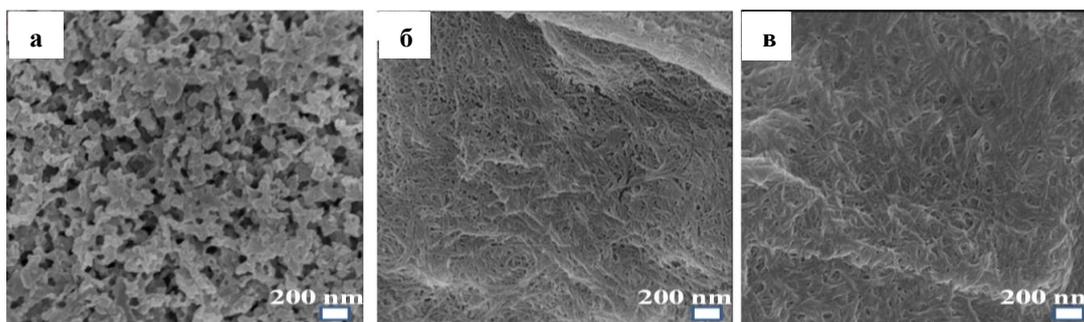


Рисунок 4 – СЭМ-изображение образцов, полученных при гидролизе целлюлозы ($\tau = 3$ ч, 3 % H_2O_2 , 0,75% H_2SO_4 от массы отбеленной целлюлозы): (а) 120 °С, (б) 140 °С, (в) 150 °С; увеличение – 50 000 х

Влияние времени кислотного гидролиза на морфологию НЦ из бамбука представлено на рис. 5. Видно, что при гидролизе в течение 1 ч появление наночастиц не ярко выражено что свидетельствует о неполном гидролизе целлюлозы (рис. 5а). При времени гидролиза 2 ч (рис. 5б) появляются наноразмерные частицы, но еще имеются агломерированные области. При 3 ч (рис. 5в) происходит более тщательное разделение частиц, которые имеют поперечный размер волокон в диапазоне 20-100 нм. При увеличении времени кислотного гидролиза ($\tau > 3$ ч) снижается выход НЦ. Таким образом, оптимальное время реакции гидролиза целлюлозы составляет 3 ч.

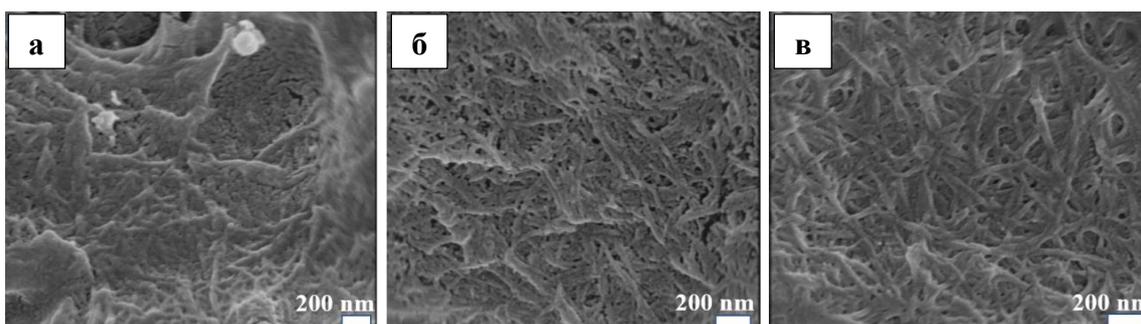


Рисунок 5 – СЭМ-изображение образцов, полученных при гидролизе целлюлозы ($T = 150$ °С, 3 % H_2O_2 , 0,75% H_2SO_4 от массы отбеленной целлюлозы): (а) 1 ч, (б) 2 ч, (в) 3 ч; увеличение – 50 000 х

Получение резин на основе натурального каучука, модифицированного НЦ

Для модификации НК варьировали количество НЦ (в виде 3 % мас. дисперсии) от 0 до 7 % мас. Кривые «Напряжение – деформация» нанокомпозитов представлены на рис. 6.

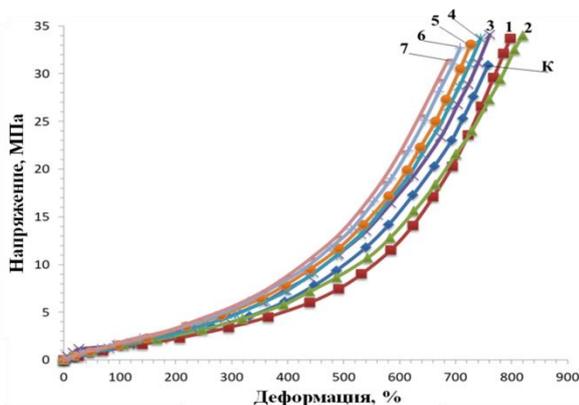


Рисунок 6 – Кривые «Напряжение – деформация» резин на основе НК, модифицированного различным количеством НЦ (в % мас.): К – контроль; 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; 6 – 6; 7 – 7

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.

Повышение содержания НЦ в резине приводит к увеличению наклонов кривых, но не изменяет поведение при растяжении нанокомпозитов. При содержании НЦ 2-3% мас. условная прочность при растяжении имеет наивысшие значения и на 13% выше относительно контрольного образца (рис. 6).

Добавление НЦ к НК, возможно, приводит к образованию перколяционной сетки внутри полимерной матрицы и межфазному взаимодействию между эластомером и НЦ. 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, что, возможно, связано с ограничением подвижности полимерной цепи вблизи нанокристаллов.

Улучшение свойств композитов, содержащих оптимальное количество НЦ (2-3 % мас. в НК), возможно, обусловлено лучшим диспергированием ингредиентов. Исследование морфологии среза поверхности вулканизатов на основе смеси НК/НЦ показало, что в композитах на основе НК/НЦ (рис. 7б) в отличие от контрольного образца (рис. 7а) имеются белые пятна, отнесенные к НЦ, которые равномерно диспергированы в матрице НК без существенной агломерации.

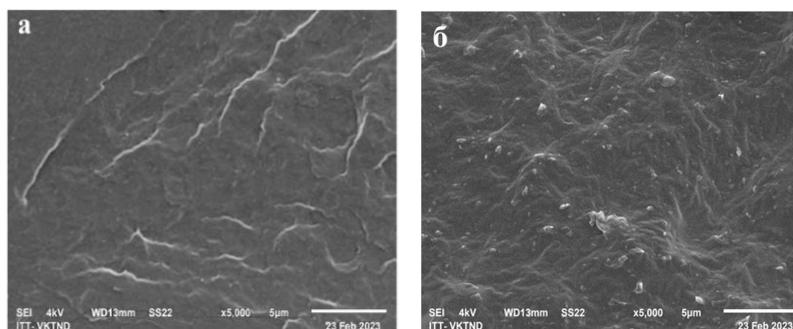


Рисунок 7 – СЭМ-изображение среза поверхности вулканизатов на основе: НК (а) и НК/НЦ с содержанием НЦ 3 % мас. (б); увеличение – 5000 х

Об эксфолиации НЦ в процессе ее жидкофазного совмещения с латексом НК и соответственно в каучуковой матрице свидетельствуют данные рентгенографического анализа (рис. 8).

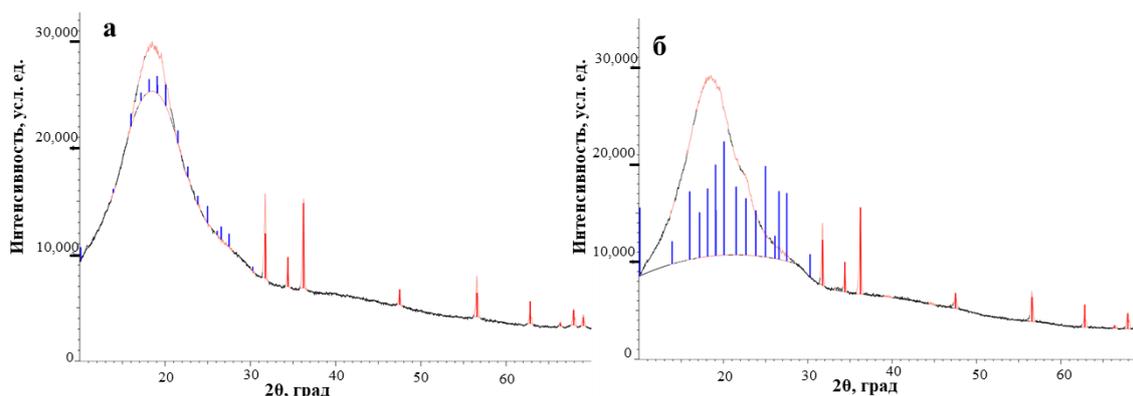


Рисунок 8 – Дифрактограммы резин на основе НК, содержащих НЦ (в % мас.): а – 0; б – 2

При добавлении НЦ структура НК меняется в сторону меньшей упорядоченности, о чем свидетельствует снижение интенсивности пика на дифрактограмме (рис. 8 б). Отсутствие дифракционного пика в области $22,6^\circ$, характерного для НЦ, на рентгенограмме резины на основе НК/НЦ (рис. 8 б) подтверждает эксфолиацию НЦ в каучуковой матрице. Вследствие этого происходит армирование вулканизата и увеличение его прочности (рис. 6).

Разработка водонепенебухающих резин для пакеров

ВНР с Na-КМЦ в качестве САП по сравнению с другими гидросорбционными полимерами обладают наилучшими водонепенебухающими свойствами, поэтому Na-КМЦ была выбрана для дальнейших исследований. Кривые набухания ВНР в дистиллированной воде условно можно разделить на две стадии (рис. 9). На первом этапе происходит резкий рост массы ВНР в результате набухания. На втором этапе наблюдается равновесное набухание и незначительное уменьшение массы, связанное с растворением части Na-КМЦ и переходом ее в объем воды. Степень вымывания увеличивается с повышением содержания Na-КМЦ в ВНР (рис. 9). Это может быть связано с низким взаимодействием между гидрофильным полимером и гидрофобным каучуком.

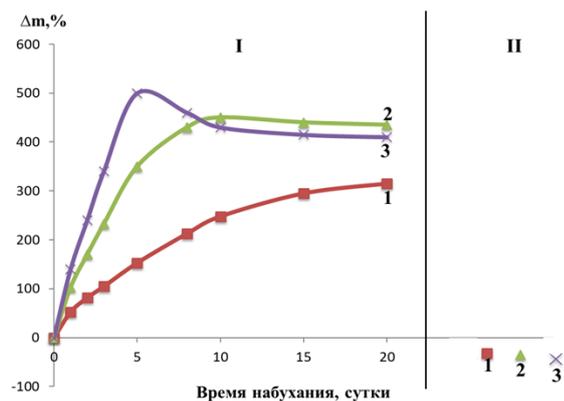


Рисунок 9 – Изменение массы ВНР на основе НК/Na-КМЦ и степени вымывания ингредиентов при экспозиции в дистиллированной воде. I – образцы при набухании; II – образцы после сушки. Состав ВНР (в % мас.):
1 – НК/Na-КМЦ = 60/40;
2 – НК/Na-КМЦ = 50/50;
3 – НК/Na-КМЦ = 60/40

Морфология среза поверхности резин, полученных методом твердофазного смешения, до и после набухания в дистиллированной воде представлена на рис. 10, из которого видно, что контрольные образцы характеризуются гладкой и однородной поверхностью, без дефектов (рис. 10 а).

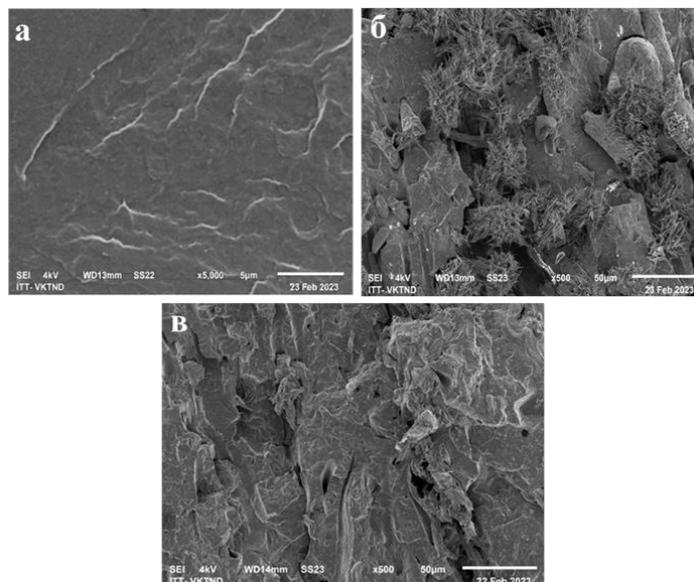


Рисунок 10 – СЭМ-изображение среза поверхности резин на основе смесей НК/Na-КМЦ, приготовленных твердофазным смешением: (а, увеличение – 5000 x) контрольный образец без Na-КМЦ; (б, в, увеличение – 500 x) (50% НК + 50% Na-КМЦ) до и после набухания в дистиллированной воде (осушенные)

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. 10 б). По сравнению с образцами до набухания морфология среза поверхности ВНР после набухания в

дистиллированной воде совершенно другая (рис. 10 в): 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.

Сравнительная оценка изменения физико-механических свойств ВНР на основе НК/Na-КМЦ до и после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и в нефти (рис. 11) показывает, что условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве резко снижаются после набухания. Таким образом, полученные твердофазным смешением ВНР характеризуются высокой скоростью набухания, но вследствие слабого межфазного взаимодействия между гидрофильным полимером и каучуком они обладают неудовлетворительными физико-механическими свойствами и высокой степенью вымывания гидрофильного полимера.

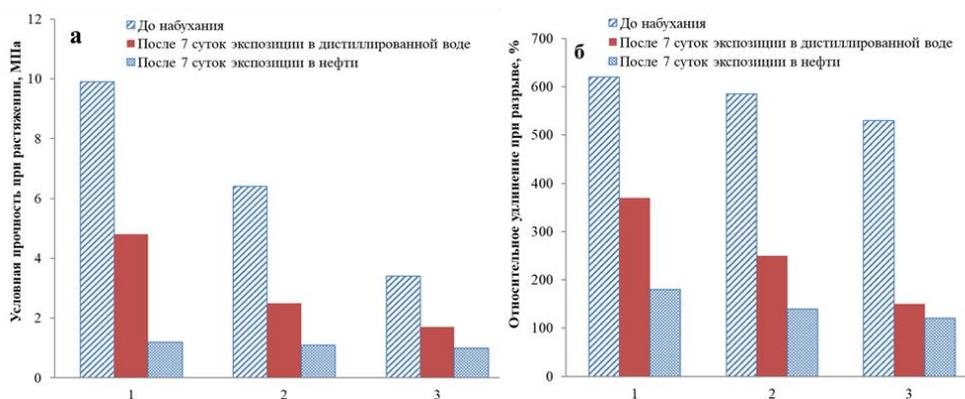


Рисунок 11 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве после 7 суток экспозиции ВНР в дистиллированной воде и нефти, ПК/ Na-КМЦ (% мас.): **1** – НК/Na-КМЦ = 60/40; **2** – НК/Na-КМЦ = 50/50; **3** – НК/Na-КМЦ = 40/60

Жидкофазное совмещение исходных полимеров в процессах получения ВНР может улучшить ряд показателей. Характеристики набухания ВНР на основе смесей НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, в дистиллированной воде в зависимости от содержания Na-КМЦ приведены на рис. 12.

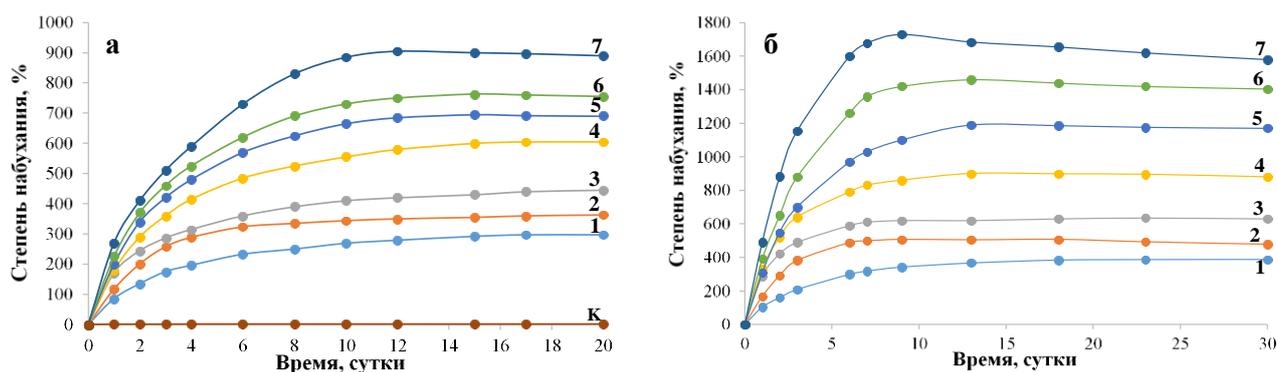


Рисунок 12 – Характеристики (а – первичного набухания и б – вторичного набухания) ВНР на основе смесей НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, в дистиллированной воде, содержащих различное количество Na-КМЦ (в % мас.): **К** – 0 (контрольный образец без Na-КМЦ); **1** – 25; **2** – 30; **3** – 35; **4** – 40; **5** – 45; **6** – 50; **7** – 55

Видно, что степень набухания значительно повышается с ростом содержания Na-КМЦ в резине и изменяется с 1,5% для контрольного образца до 905,7% (для ВНР на основе НК/ Na-КМЦ = 45/55 % мас., кривая 7 на рис. 12а) после 12 суток экспозиции.

По сравнению с ВНР, полученными методом твердофазного смешения, в данном случае ВНР имеют более высокую степень набухания (см. рис. 9), и после достижения

максимального набухания не происходит резкого уменьшения массы. Это может быть достигнуто благодаря равномерному распределению Na-КМЦ в объёме резины. 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 (табл. 1). Это связано с меньшей диффузионной активностью воды, в которой содержатся ионы Cl^- , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- и др. Максимальная степень набухания достигается через 30 суток экспозиции в пластовой воде для образцов с содержанием Na-КМЦ 55% мас. и составляет 565 % мас. (табл. 1). ВНР на основе НК и Na-КМЦ обладают хорошей способностью к набуханию в нефти. Наблюдается обратно пропорциональная зависимость: с увеличением содержания Na-КМЦ в ВНР снижается степень набухания (табл. 1). Это можно объяснить нерастворимостью в нефти Na-КМЦ, содержащей гидроксильные и карбоксиметильные функциональные группы. Процесс диффузии нефти усложняется при наличии гидрофильного компонента в резиновой матрице.

Таблица 1 – 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 %) через			
		1 сутки	5 суток	10 суток	30 суток
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

Повышение содержания Na-КМЦ в ВНР приводит к снижению физико-механических свойств, особенно после экспозиции в нефти (рис. 13). Однако, в целом, по сравнению с ВНР, полученными твердофазным смешением, в том числе и другими исследователями, данные составы ВНР имеют лучшие показатели по условной прочности при растяжении и относительному удлинению при разрыве до набухания.

На СЭМ-изображении среза поверхности ВНР на основе НК/Na-КМЦ, полученной методом жидкофазного совмещения, до и после набухания в дистиллированной воде (рис. 14) видно, что частицы Na-КМЦ (белые пятна) равномерно диспергируются в резиновой матрице. ВНР имеют более однородную структуру до и после набухания, агрегация не наблюдается. Но после экспозиции в дистиллированной воде обнаруживаются небольшие отверстия, образовавшиеся вследствие вымывания Na-КМЦ из ВНР. Их плотность невысока, что свидетельствует о снижении степени вымывания.

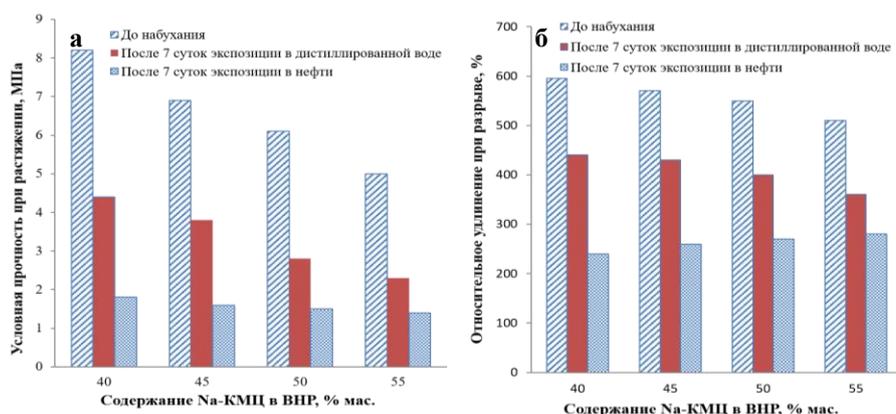


Рисунок 13 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве до и после 7 суток экспозиции ВНР на основе НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, в дистиллированной воде и нефти

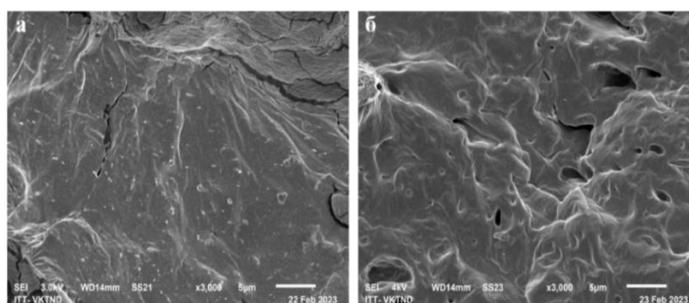


Рисунок 14 – СЭМ-изображение среза поверхности ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ=50/50 % мас., полученной методом жидкофазного совмещения: (а) до набухания и (б) после набухания в дистиллированной воде (осушенные); увеличение – 3000 х

Таким образом, ВНР на основе НК/Na-КМЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, обладают хорошими свойствами набухания, 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, высокодисперсных наполнителей и др. Нами в качестве промотора прочностных свойств использована наноцеллюлоза, полученная из бамбука.

Набухание в дистиллированной воде ВНР, модифицированных НЦ, имеет те же закономерности, что и ВНР, не содержащие НЦ (рис. 15 а), 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 % для контрольного образца 1 до 805 % для образца 2 на рис. 15 а). Дальнейшее увеличение содержания НЦ выше 2,0 % мас. приводит к снижению конечной степени набухания (рис. 15 а). Это связано с образованием более грубой целлюлозной сетки (или связано с образованием агломератов), которая ведет себя как барьерная фаза, следовательно, ограничивает диффузию воды. Кинетика ВНР в пластовой воде аналогична кривым набухания ВНР в дистиллированной воде, но степень их набухания на много меньше (рис. 15 б). Значения степени набухания данных образцов в нефти практически не отличаются от аналогичных показателей резин, не содержащих модификатор (рис. 15 в).

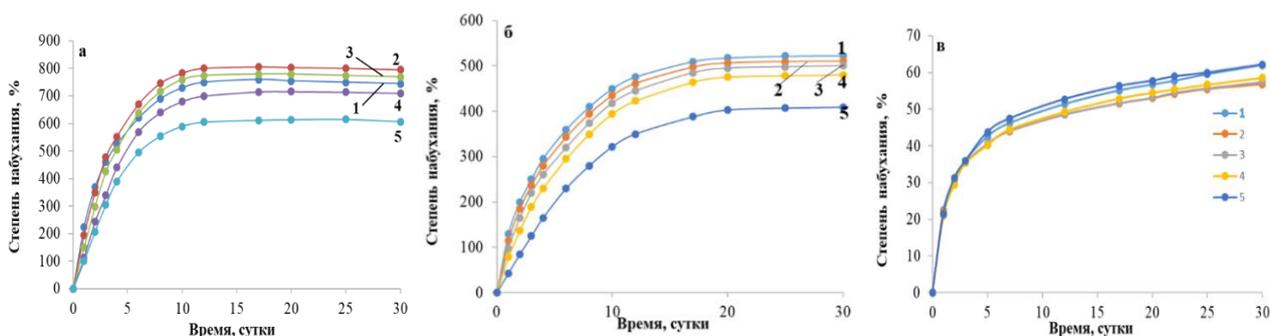


Рисунок 15 – Кинетические кривые набухания в (а) дистиллированной воде, (б) пластовой воде, (в) в нефти ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ, полученных методом жидкофазного совмещения, (% мас.): **1** – 50/50,0/0; **2** – 50/ 48,5/1,5; **3** – 50/48,0/2,0; **4** – 50/47,5/2,5; **5** – 50/45,0/5,0

Сравнение физико-механических свойств ВНР, модифицированных различным количеством НЦ (рис. 16), показывает, что максимальное повышение (на 30 %) условной прочности при растяжении имеют композиты с 2,0 % мас. НЦ (до набухания). Введение НЦ в состав ВНР позволяет сохранить на необходимом уровне физико-механические свойства после воздействия жидкостей (рис. 16). Условная прочность при растяжении ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ=50/48,0/2,0 % мас. после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти улучшается на 28% и 73 %, соответственно, по сравнению с контрольным образцом.

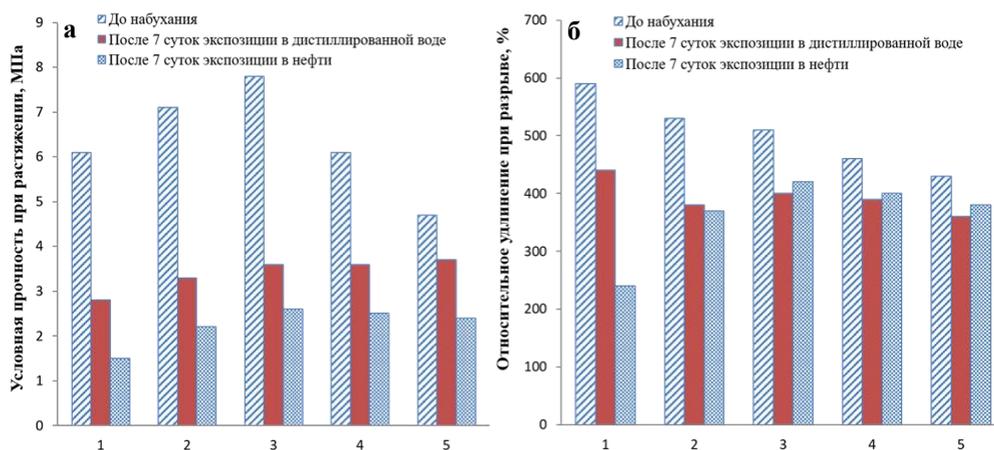


Рисунок 16 – Изменение показателей: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ (% мас.): **1** – 50/50,0/0; **2** – 50/48,5/1,5; **3** – 50/48,0/2,0; **4** – 50/47,5/2,5; **5** – 50/45,0/5,0

Модифицированные ВНР (рис.17) по сравнению с ВНР без добавки НЦ (рис. 14) имеют более гладкую поверхность: после экспозиции в дистиллированной воде количество отверстий намного меньше. Это свидетельствует о снижении степени вымывания Na-КМЦ из резиновой матрицы.

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 объемное набухание в пластовой воде (495 % об.) имеет образец на основе смеси (50% НК + 48% Na-КМЦ + 2% НЦ), полученной методом жидкофазного совмещения (рис.18).

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. 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. 19 в, г, е; рис. 18, кривые 2, 3).

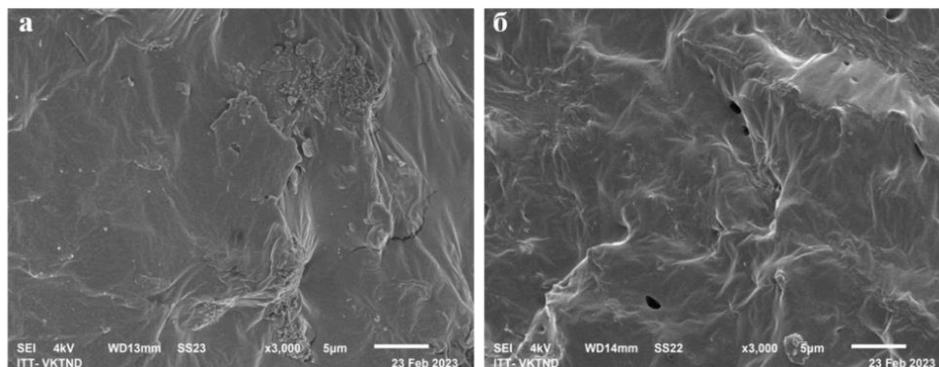


Рисунок 17 – СЭМ-изображение среза поверхности ВНР на основе НК/Na-КМЦ/НЦ = 50/48/2 % мас., полученной методом жидкофазного совмещения: (а) до набухания и (б) после набухания в дистиллированной воде (осушенные); увеличение – 3000 х

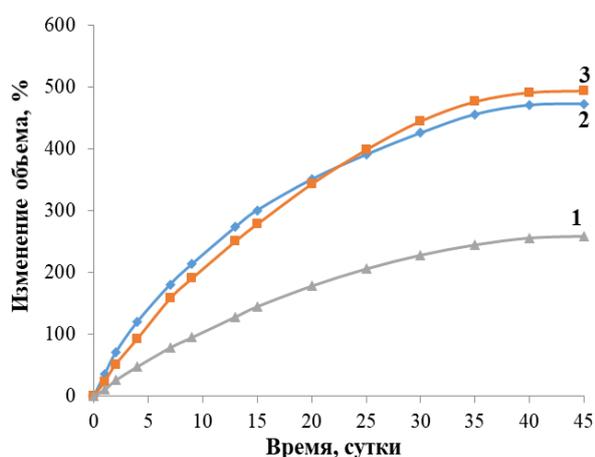


Рисунок 18 – Изменение объема ВНР в пластиковой воде при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученных: **1** – НК/Na-КМЦ = 50/50 % мас. методом твердофазного смешения; **2** – НК/Na-КМЦ = 50/50 % мас. и **3** – НК/Na-КМЦ/НЦ = 50/48/2 % мас. методом жидкофазного совмещения



Рисунок 19 – 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**

Испытания по сравнению способности к набуханию (рис. 20) и сохранению физико-механических свойств ВНР (рис. 21) показали, что разработанный состав имеет лучшие показатели до и после экспозиции в различных средах по сравнению с импортной резиной «KRAIBURG».

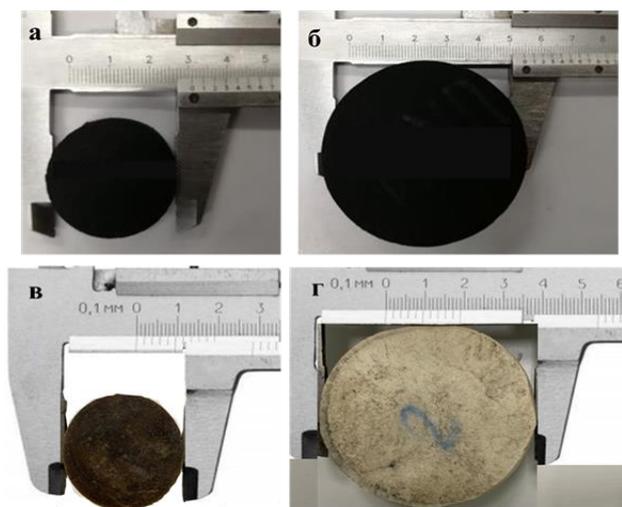


Рисунок 20 – Изменение геометрических размеров ВНР после 50 суток экспозиции в дистиллированной воде при 80 °С: импортная резина «KRAIBURG» до набухания (а) и после набухания (б), разработанные ВНР (50% НК + 48% Na-КМЦ + 2% НЦ) до набухания (в) и после набухания (г)

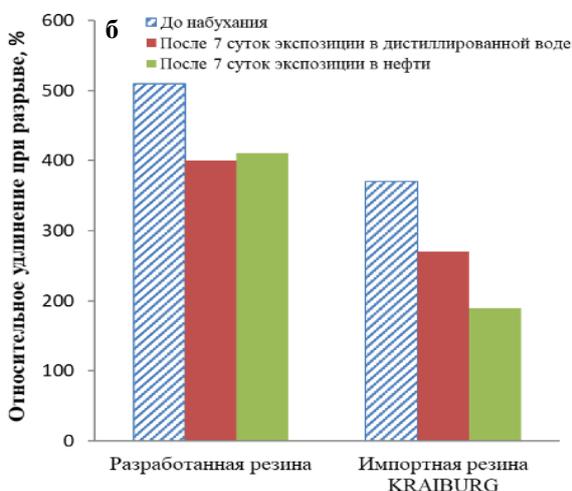
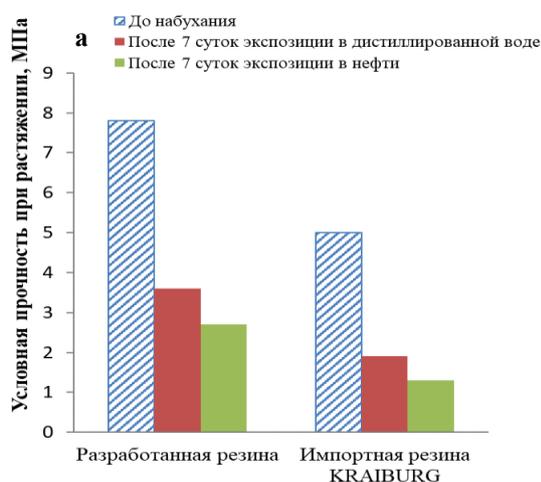


Рисунок 21 – Сравнение изменения физико-механических свойств разработанных ВНР на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ = 50/48/2 % мас., полученной жидкофазным совмещением, с импортной резиной "KRAIBURG" после экспозиции в дистиллированной воде и нефти: (а) условной прочности при растяжении, (б) относительного удлинения при разрыве

Разработка многослойных водонефтенбухающих резин для пакеров с улучшенными физико-механическими свойствами

Для сохранения способности герметизации и физико-механических свойств до и после набухания нами проведены исследования по разработке двухслойных ВНР на основе комбинации каучуков: ХПК и НК, а также гидросорбционного полимера (Na-КМЦ) и НЦ. 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. Второй слой на основе смеси НК/Na-КМЦ/НЦ обеспечивает набухание резины при контакте с различными средами.

Характер кривых набухания двухслойных ВНР (рис. 22) 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. 2).

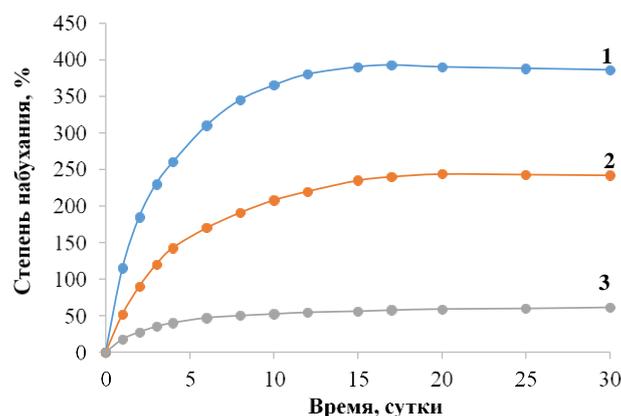


Рисунок 22 – Характеристики набухания двухслойных ВНР на основе ХПК +(50% НК + 48% Na-КМЦ + 2% НЦ) в: 1 – в дистиллированной воде, 2 – в пластовой воде, 3 – в нефти

После 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти импортные ВНР «KRAIBURG» характеризуются снижением условной прочности в 2,7 раза и в 3,6 раза, соответственно. В разработанных двухслойных ВНР в аналогичных условиях условная прочность при растяжении уменьшается в 1,2 раза и в 1,6 раза, соответственно. Относительное удлинение при разрыве после 7 суток экспозиции в дистиллированной воде и нефти снижается:

- 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 2 – 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*	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*	3,5	1,0	250	140
Разработанные двухслойные ВНР	8,9	5,5	400	290

* - Лопатина, С.С. Разработка и исследование свойств водонефтенабухающих эластомеров для колонных пакеров: дис. ... канд. тех. наук. / С.С. Лопатина. – Волгоград, 2021. – 131 с.

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. Получено положительное заключение АО «Кварт» о перспективности реализации разработанных ВНР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы по работе заключаются в следующем:

1. Выявлены оптимальные условия процесса получения целлюлозы: количество NaOH составило 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 H_2SO_4 и H_2O_2 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 водонефтенабухающие 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 ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

1. Хо, Х.Н. Водонабухающие резины. Способы производства и применение. Обзор / Х.Н. Хо, Т.Ч. Динь, А.П. Рахматуллина // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т.41. - №5. – С.24-34.
2. 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.

3. Хо, Х.Н. Использование наноцеллюлозы для модифицирования водонабухающих резин 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.

4. 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.

Статья в рецензируемом журнале, индексируемом в базе данных Scopus:

5. 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.

Тезисы докладов в сборниках и материалах конференций:

6. 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.

7. 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.

8. Хо, Х.Н. Разработка двухслойных водонефтенабухающих резин на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы и комбинации каучуков / Х.Н. Хо, А.П. Рахматуллина // Сб. статей XXXV Межд. научно-практич. конф. «Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденции развития», Петрозаводск, 2023. – С. 175-181.