

**А. И. Нуриев, А. М. Накып, Е. Н. Черезова,  
Ю. С. Карасева**

**ВОДОНАБУХАЮЩИЕ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА БНКС  
С СЕРНО-ПЕРОКСИДНОЙ СИСТЕМОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ, НАПОЛНЕННЫЕ  
КАРБОКСИЛИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ ИЗ ВТОРИЧНОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*Ключевые слова: набухающие резины, серно-пероксидная вулканизация, карбоксилированная целлюлоза из соломы риса и очесов хлопка.*

*В работе проведён анализ влияния различных вулканизирующих систем на комплекс физико-механических характеристик водонабухающих резин на основе каучука БНКС-28 АМН. Для придания резинам набухающей способности в водных средах в состав резиновых смесей вводились карбоксилированные производные целлюлозы, полученные на базе соломы риса и очесов хлопка. Карбоксилирование проводили путем взаимодействия соломы риса и очесов хлопка с монохлоруксусной кислотой в спирто-щелочной среде с использованием для активации микроволнового излучения (время активации 90 сек, мощность 350 Вт). Степень карбоксилирования составила 0,56-0,68. В резине-сравнения в качестве набухающего наполнителя использован промышленный образец NaКМЦ Полисел 9В. Выявлено, что комбинированные серно-пероксидные вулканизирующие группы, в состав которых входит от 40 до 70% пероксидной компоненты от общего количества вулканизирующей композиции, позволяют достигать оптимального сочетания прочности при растяжении, твердости при сохранении удовлетворительной эластичности набухающей резины. Установлено, что резины, наполненные частично карбоксилированными производными целлюлозы, полученными из вторичного растительного сырья, имеют более высокие прочностные характеристики в сравнении с резиной, наполненной NaКМЦ, и высокое относительное удлинение при разрыве. Показано, что набухающая способность резин, наполненных изучаемыми карбоксилированными производными целлюлозы, в хлоридных, карбонатных и сульфатных водных растворах ниже контрольного образца с NaКМЦ в среднем на 20% и составляет 70-90%. Снижение набухающей способности может быть связано с неполной степенью карбоксилирования наполнителя. Полученные результаты могут быть использованы при разработке резинотехнических изделий, работающих в условиях контакта с водными и углеводородными средами.*

**A. I. Nuriev, A. M. Nakyp, E. N. Cherezova,  
Yu. S. Karaseva**

**WATER-SWELLING RUBBERS BASED ON BNKS RUBBER WITH A SULFUR-PEROXIDE  
VULCANIZATION SYSTEM, FILLED WITH CARBOXYLATED CELLULOSE  
FROM RECYCLED PLANT MATERIALS**

*Keywords: swelling rubbers, sulfur-peroxide vulcanization, carboxylated cellulose from rice straw and cotton tow.*

*This study analyzes the effect of vulcanization systems on the physical and mechanical properties of water-swelling rubbers based on BNKS-28 AMN rubber. To impart swelling properties to rubber in aqueous media, carboxylated cellulose derivatives obtained from rice straw and cotton tow were introduced into the rubber compounds. Carboxylation was achieved by reacting the rice straw and cotton tow with monochloroacetic acid in an alcohol-alkaline medium using microwave radiation for activation (activation time 90 sec, power 350 W). The degree of carboxylation was 0.56-0.68. The comparison rubber used the industrial sample NaCMC Policel 9V as a swelling filler. It was found that combined sulfur-peroxide vulcanizing groups, which contain from 40 to 70% of the peroxide component of the total vulcanizing composition, enable an optimal combination of tensile strength and hardness to be achieved while maintaining satisfactory elasticity of the swelling rubber. It was found that rubbers filled with partially carboxylated cellulose derivatives obtained from recycled plant materials exhibit superior strength properties compared to rubber filled with NaCMC, as well as high elongation at break. The swelling capacity of rubbers filled with the studied carboxylated cellulose derivatives in chloride, carbonate, and sulfate aqueous solutions was shown to be 70-90% lower than that of the control sample containing NaCMC, on average, by 20%. The decrease in swelling capacity may be due to incomplete carboxylation of the filler. These results can be used in the development of rubber products operating in contact with aqueous and hydrocarbon environments.*

**Введение**

В нефтегазодобывающей промышленности все более широко используют пакеры набухающего типа [1]. К их достоинствам относится отсутствие в конструкции подвижных частей, что позволяет обойтись без применения специального спускного инструмента, обеспечение надежной изоляции пластов при строительстве и эксплуатации скважин. В качестве манжетов таких пакеров применяют резины, содержащие наполнители, набухающие в воде и/или нефти.

Распространенным эластомером, используемым в рецептурах набухающих пакерных резин, является бутадиен-нитрильный каучук с содержанием связанного нитрила акриловой кислоты 28 %, который обладает устойчивостью к воздействию масел и других агрессивных веществ [2-4], сочетающий хорошие прочностные характеристики с удовлетворительной твердостью. При вулканизации таких каучуков предлагается использовать серные системы вулканизации [5].

В качестве гидрофильного наполнителя в пакерных резинах применяют карбоксиметилцеллюлозу,

сополимеры акриламида, поливиниловый спирт и др. [6,7]. Наиболее широко в настоящее время используется карбоксиметилцеллюлоза.

Поскольку резино-полимерная часть пакера подвержена механическим повреждениям при контакте с необсаженной частью затрубного пространства [8], то к набухающим резинам предъявляются определенные требования по упруго-прочностным параметрам [9-11]. Между тем прочность резин существенно снижается при их наполнении набухающим компонентом [12-15], что делает актуальным поиск путей увеличения их прочностных свойств.

Известно, что прочность резин в большой степени определяется составом вулканизирующей группы. Согласно данным литературы, в сравнении с серной вулканизацией более высокие прочностные характеристики имеют резины, полученные с использованием пероксидной вулканизации, поскольку пероксиды формируют более прочные С-С связи между полимерными цепями [16-20]. Однако формирующиеся межмолекулярные С-С связи являются более жесткими, они не могут перестраиваться при нагрузке, что может приводить к созданию резины, которая легче рвется при растяжении. В связи с этим внимание исследователей направлено на поиск комбинаций серной и пероксидной вулканизирующих групп, обеспечивающих требуемые упруго-прочностные свойства набухающих резин.

Цель данной работы состояла в исследовании возможности повышения прочностных свойств водонабухающей резины на основе каучука БНКС, высоконаполненной карбоксилированными производными целлюлозы, полученными на базе вторичного растительного сырья (*соломы риса и очесов хлопка*), путем комбинации серной и пероксидной вулканизирующих групп.

## Материалы и методы исследования

*Использованные ингредиенты резиновых смесей:* каучук БНКС-28 АМН (ТУ 38.30313-2006); сера (Вулканизирующий агент. ГОСТ 127.4-93); сульфенамид Ц (N-циклогексилбензотиазо-сульфенамид-2. Ускоритель серной вулканизации. CAS 95-33-0.); оксид цинка (Активатор ускорителя серной вулканизации. ГОСТ 202-84); кислота стеариновая (Активатор ускорителя серной вулканизации. ГОСТ 6484-96); технический углерод П-324 (Активный наполнитель резиновых смесей. ГОСТ 7885-86); ВРВ (бис(трет-бутилперокси-изопротил)бензол. Вулканизирующий агент, CAS 25155-25-3); триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ. Соагент пероксидной вулканизации. ТУ 2491-014-16993055-2007). Набухающий наполнитель (НН) карбоксиметилцеллюлозы натриевая соль (Na-КМЦ, Полицелл-9В.  $[(C_6H_7O_2(OH)_{3x}(OCH_2COONa)_x]_n$ . Степень замещения 0,9. ТУ 2231-017-32957739-09).

Характеристики исходных целлюлозосодержащих наполнителей из вторичного растительного сырья приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Характеристики использованной целлюлозосодержащих наполнителей**

**Table 1 – Characteristics of the used powdered cellulose**

Вид растительного сырья	ЛЦ-Рис	Ц-Хлопок
Компонент	Содержание, %	
α-целлюлоза	89,2	95,6
Лигнин	6,7	-
Смолы и жиры	0,1	-
Зольность	3,9	0,2
Степень полимеризации	70	80
Индекс кристалличности (Icr)	0,62	0,85

Карбоксиметилирование хлопковой целлюлозы и лигноцеллюлозы из соломы риса проведено с использованием МВИ-активации по методике [21-22]. Процесс осуществляли в две стадии. Условия синтеза и характеристики получаемого продукта приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Условия синтеза и характеристики карбоксиметилированных лигноцеллюлозных продуктов (частота электромагнитного поля 2450 МГц, мощность излучения 350 Вт, активатор NaOH, реакционная среда i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)**

**Table 2 – Synthesis conditions and characteristics of carboxymethylated lignocellulosic products (electromagnetic field frequency 2450 MHz, radiation power 350 W, activator NaOH, reaction medium i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)**

Время МВИ-обработки, с		Количество -C(O)O <sup>-</sup> групп (мэкв/100 г) (±2 %)	Степень карбоксиметилирования	Индекс кристалличности
I стадия	II стадия			
*Хлопковая целлюлоза				
90	90	38	0,68	0,23
**Лигноцеллюлоза из соломы риса				
90	90	33	0,56	0,14

\*Исходное значение -C(O)O<sup>-</sup> – 9; \*\* Исходное значение -C(O)O<sup>-</sup> – 7

На 1-ой стадии предварительно подготовленную по методике [23] порошковую лигноцеллюлозу обрабатывали щелочью (NaOH) при воздействии МВИ мощностью 350 Вт, в течение 90 сек в среде изопропилового спирта. Жидкостный модуль составлял 1:10. После чего в реакционную массу вводили монохлоруксусную кислоту и продолжали процесс при той же мощности излучения. В выделенном продукте методом титриметрического анализа определяли количество карбоксильных групп согласно методике [24].

Составы резиновых смесей представлены в таблице 3. Исходное количество вулканизирующих агентов для пероксидной и серной вулканизации было выбрано на основе литературных данных [25-26].

Набухающий наполнитель сушили в термощкафу при температуре 100±3 °С 3 час. (до постоянной массы) и фракционировали по размеру частиц 0,5-11 мм. Использовали набухающего наполнителя (НН) с размером частиц 0,5-1 мм. Выбранный размер обусловлен ранее проведенными исследованиями о влиянии NaКМЦ на свойства набухающих резин [27].

Таблица 3 – Составы резиновых смесей с различными вулканизирующими системами

Table 3 – Compositions of rubber compounds with different vulcanizing systems

№ п/п	Компонент резиновой смеси	*Условное обозначение вулканизирующей системы, соотношение %мас.								
		S100	S60/P40	S50/P50	S40/P60	P100	S100	S50/P50	S50/P50	S50/P50
		№ резиновой смеси								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание компонента, мас.ч.										
1	Каучук БНКС 28АМН	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	ТУ П-324	45	45	45	45	45	45	45	45	45
3	ZnO	5	5	5	5	0	5	5	5	5
4	Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	0	1,5	1,5	1,5	1,5
5	NaKMЦ	0	0	0	0	0	150	150	0	0
6	KMЦ-Хлопок	0	0	0	0	0	0	0	150	0
7	KMLЦ-Рис	0	0	0	0	0	0	0	0	150
Серная вулканизирующая группа (S)										
8	Сера	1,5	0,9	0,75	0,6	0	1,5	0,75	0,75	0,75
9	Сульфенамид Ц	0,8	0,48	0,40	0,32	0	0,8	0,40	0,40	0,40
Пероксидная вулканизирующая группа (P)										
10	ВРВ	0	2,0	2,5	3,0	5	0	2,5	2,5	2,5
11	ТАИЦ	0	1,6	2,0	2,4	4	0	2,0	2,0	2,0
S/P – комбинированная серо/пероксидная вулканизация, %мас										

Подготовку резиновых смесей проводили в два этапа. На первом этапе на лабораторных вальцах К-403 смешивали компоненты №1-4. Полученную смесь выдерживали не менее 1 суток для релаксации напряжений и далее смешивали в приставке пластикордера Brabender «Plasti-Corder® Lab-Station» при температуре 60 °С в течении 3 мин с набухающим наполнителем и вулканизирующей группой.

Реометрические характеристики резиновых смесей определяли на приборе «Monsanto 100 S» при T=160 °С и продолжительности испытаний 30 мин. В качестве основных показателей определяли [28]: время начала вулканизации (t<sub>с</sub>, мин); оптимальное время вулканизации (t<sub>90</sub>, мин); минимальный крутящий момент (M<sub>мин</sub>, Н\*м); максимальный крутящий момент (M<sub>макс</sub>, Н\*м).

Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе с электрическим подогревом плит при температуре 160 °С, давлении 19,6 МПа. Толщина пластины 2±0,2 мм.

Упруго-прочностные свойства резин оценивали согласно ГОСТ 270-81 по показателям условной прочности при растяжении (f<sub>p</sub>, МПа), относительного удлинения при разрыве (ε, %), которые определялись на разрывной машине РМИ-250 при скорости растяжения 500 мм/мин и температуре (23 ± 2) °С.

Твердость по Шору А (HSA, усл. ед.) определяли

по ГОСТ 263-75 с помощью твердомера ТШ-200. Эластичность по отскоку (R, %) определяли по ГОСТ 27110-86 на маятниковом упругомере (маятник Шоба).

Степень набухания вулканизатов определяли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 1817-2009 по изменению массы и объема образцов в ходе экспозиции в водных средах различной минерализации, используя формулы:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} * 100, \%$$

где m – масса набухающего образца в текущий момент времени (t), m<sub>0</sub> – масса исходного образца;

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} * 100\%,$$

где V – объем набухающего образца в текущий момент времени (t), V<sub>0</sub> – объем исходного образца.

Исходные образцы резин имели цилиндрическую форму (диаметр – 10 мм, высота – 10 мм) с массой около 2 г. Взвешивание проводили с точностью до 0,0002 г.

Составы водно-солевых растворов для определения набухающей способности резин приведены в таблице 4. Общая масса солей в модельных растворах составляла 100 г/дм<sup>3</sup> воды).

Таблица 4 – Минеральный состав водных растворов

Table 4 – Mineral composition of aqueous solutions

Условное обозначение	Показатели химического анализа, г/ дм <sup>3</sup>					
	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
Пластовая вода хлоридно-натриевая (Ромашкинское месторождение)	139	0,7	0,2	11	3	70
Модельный р-р 1 (хлоридно-натриевый)	61,77	-	-	11,89	-	26,34
Модельный р-р 2 (карбонатно-натриевый)	-	-	57,72	13,2	-	29,08
Модельный р-р 3 (сульфатно-натриевый)	-	68,59	-	9,71	-	21,7

## Результаты эксперимента и их обсуждение

На первом этапе работы определили влияние состава вулканизирующей группы на реометрические характеристики резиновых смесей. Исходя из полученных данных, сделан вывод, что при использовании серно-пероксидной вулканизирующей группы (таблица 5) время начала вулканизации ( $t_s$ ) и достижения оптимума вулканизации ( $t_{90}$ ) сокращается в сравнении с серной вулканизацией. Введение в вулканизат НН практически не отразилось на времени достижения оптимального времени вулканизации ( $t_{90}$ ), но значительно возросли крутящие моменты. Это указывало на повышение вязкости резиновых смесей.

**Таблица 5 – Реометрические характеристики резиновых смесей с различными вулканизирующими группами («Monsanto 100 S»,  $T_{\text{вулк}} = 160^\circ\text{C}$ )**

**Table 5 – Rheometric characteristics of rubber compounds with different vulcanizing groups («Monsanto 100 S»,  $T = 160^\circ\text{C}$ )**

№ смеси	Соотношение вулканизирующих групп в, %	НН (150 мас.ч. на 100 мас.ч)	$t_s$ , мин	$M_{\text{мин}}$ , дН·м	$M_{\text{макс}}$ , дН·м	$t_{90}$ , мин
Резиновые смеси без набухающего наполнителя						
1	S100	--	2,3	2,23	11,26	15,69
2	S60/P40	-	1,6	2,25	9,72	7,56
3	S50/P50	-	1,6	2,27	9,43	7,85
4	S40/P60	-	2,0	2,19	15,29	8,65
5	P100	-	1,4	2,51	37,60	21,77
Резиновые смеси с набухающим наполнителем (150 мас.ч. наполнителя на 100 мас.ч. каучука)						
6	S100	NaKMЦ	1,4	5,13	24,21	16,08
7	S50/P50	NaKMЦ	1,1	4,54	22,86	7,15
8	S50/P50	KMЦ-Хлопок	1,1	6,39	32,85	9,49
9	S50/P50	KMЛЦ-Рис	1,0	6,19	26,64	7,68

Предварительно рассмотрено влияние состава комбинированных серно-пероксидных вулканизирующих групп на упруго-прочностные свойства резин, не содержащих набухающего наполнителя (образцы № 1-5, таблица 6). Анализ экспериментальных данных показал, что при использовании вулканизирующей группы S50/P50 (образец №3) резина имеет более высокие прочностные характеристики ( $fp$ ) по сравнению с серной вулканизацией в сочетании с хорошей эластичностью ( $\epsilon$ ). При увеличении доли пероксидной компоненты в вулканизирующей группе более 50% заметно возрастала твердость резины, измеренная по шкале Шора А, а относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) снижалось.

Исходя из полученных результатов, в композициях с набухающим наполнителем была исследована комбинированная вулканизирующая группа S50/P50. В качестве набухающих наполнителей использованы промышленный продукт NaKMЦ и опытные образцы KMЦ-Хлопок и KMЛЦ-Рис, полученные на базе очесов хлопка и соломы риса. Опытные образцы различаются тем, что в составе последнего присутствует лигнин.

**Таблица 6 - Влияние состава вулканизирующей группы на упруго-прочностные свойства резин**

**Table 6 – Influence of the composition of the vulcanizing group on the elastic strength properties of rubbers**

№ резин смеси	Вулканизирующая группа	Набухающий наполнитель	Показатель			
			$fp^*$ , МПа	HSA, усл. ед.	$\epsilon$ , %	R, %
1	S100	-	12,6	50	530	32
2	S60/P40	-	10	50	520	33
3	S50/P50	-	16,6	55	370	33
4	S40/P60	-	14,7	63	417	34
5	P100	-	7,18	80	117	34
6	S100	NaKMЦ	3,3	60	340	32
7	S50/P50	NaKMЦ	3,8	60	330	32
8	S50/P50	KMЦ-Хлопок	4,1	63	330	34
9	S50/P50	KMЛЦ-Рис	5,1	62	320	33

\*  $fp$  – условная прочность при растяжении; HSA – твердость;  $\epsilon$  – относительное удлинение при разрыве; R – эластичность по отскоку.

Введение НН привело к понижению условной прочности при растяжении резины ( $fp$ ) по сравнению с образцом без набухающего наполнителя (табл. 6), повышению твердости (HSA) и снижению относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ), что было зафиксировано ранее в ряде исследований [29-33]. Отметим, что образец с KMЛЦ-Рис имел в этом ряду более высокие прочностные характеристики. По-видимому, это связано с тем, что KMЛЦ-Рис содержит большое количество лигнина. Известно, [29-30], что лигнины повышают прочностные характеристики резин. Это связывают с возможностью образования дополнительных химических и донорно-акцепторных связей между каучуковой матрицей и функциональными группами лигнина.

Далее была изучена динамика набухания резин с карбоксиметилированными производными целлюлозы в водно-солевых средах различной минерализации. Набухание резин, содержащих карбоксиметилированные производные целлюлозы, связано с проникновением молекул воды внутрь аморфных участков наполнителя, где они могут образовывать водородные связи с гидроксильными и карбоксильными группами. Каждое элементарное звено молекулы целлюлозы содержит три спиртовые гидроксильные группы — две вторичные (в положениях С-2 и С-3) и одну первичную (в положении С-6), которые различаются по электролитической способности [36-38]. В карбоксиметилированной целлюлозе первичная гидроксильная группа замещена на карбоксильную, придавая НН свойства сильного электролита.

Согласно гидратационной теории, набухание происходит при избирательной адсорбции целлюлозой ионов водно-солевого раствора, который несет с собой водную оболочку.

Известно, что степень набухания резин, наряду со структурой полимеров, рН и составом поглощаемой среды зависит от поперечных химических связей [39-42]. В связи с этим далее на примере NaKMЦ рас-

смотрено набухание резины в пластовой воде при использовании серной (S100) и серно-пероксидной (S50/P50) вулканизирующей группы.

Способность полимера к набуханию оценивали по изменению массы (объема) образца в ходе испытаний во времени. Эксперимент показал, что первые 3 суток образцы резин быстро увеличиваются по массе и объему, которые соизмеримы в процентном выражении. Далее происходила постепенная стабилизация массы и объема образцов. Максимальная степень набухания резин в водных средах, содержащих НН, достигалась через 15 сут., оставаясь неизменной в последующие 15 сут.

Анализ полученных данных указал, что набухающая способность резины при переходе от (S100) к (S50/P50) снизилась на 20% (от 62 до 45%мас.). Этот факт находит объяснение в образовании более плотной пространственной сетки при серно-пероксидной вулканизации.

**Таблица 7 – Влияние состава вулканизирующей группы на плотность цепи сетки резин**

**Table 7 – Influence of the composition of the vulcanizing group on the density of the spatial network of rubbers**

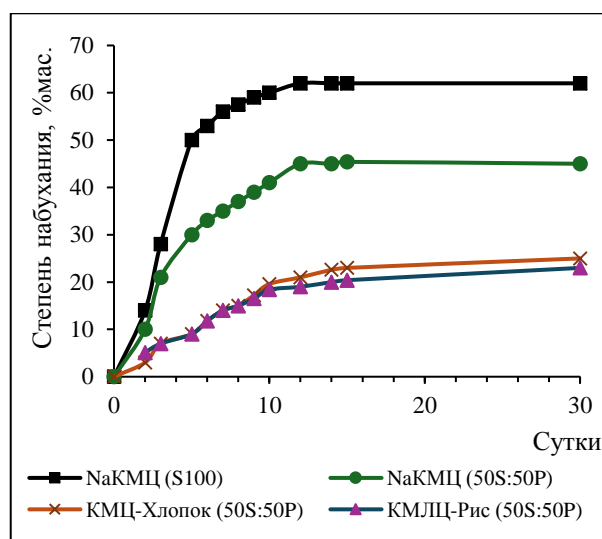
№ смеси	1	2	3	4	5
Обозначение вулканизационной группы	S 100	S60/P40	S50/P50	S40/P60	P100
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.335	0.320	0.315	0.389	0.446

Образцы с частично карбоксиметилированным НН имели степень набухания на 20% ниже, чем NaКМЦ с той же вулканизирующей серно-пероксидной вулканизирующей группой (S50/P50). Последнее можно связать с различиями структуры наполнителя и более высокой степенью кристалличности, в сравнении с NaКМЦ и не полным карбоксиметилированием растительного наполнителя [43].

В целом растворы солей, которыми являются пластовые воды, представляют собой нейтральные электролиты, которые не изменяют рН среды и не вызывает дополнительной диссоциации карбоксильных групп карбоксиметилированной целлюлозы, но по степени гидратации ионы достаточно сильно отличаются [44]. Представлялось важным определить влияние анионов на степень набухания резин. При сохранении общей степени минерализации были подготовлены водные растворы с варьированием анионной части. В модельных растворах использовали карбонаты, сульфаты и хлориды натрия и кальция. Составы растворов для испытания приведена в таблице 4.

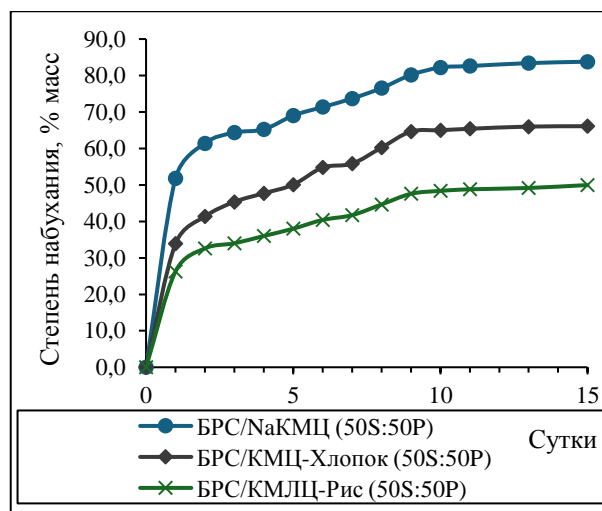
В модельном растворе (1) с хлорид-анионами степень набухания для резин с НН NaКМЦ составила 84 %мас, для частично карбоксиметилированных КМЦ-Хлопок и КМЛЦ-Рис – ниже на 20 % и 30 % соответственно. В модельном растворе (2) с карбонат-анионами степень набухания для резин с NaКМЦ составила составило 132%, с сульфат-анионами - 124%. Для резин с частично карбоксиметилированными КМЦ-

Хлопок и КМЛЦ-Рис степень набухания также была на 20-30% ниже.



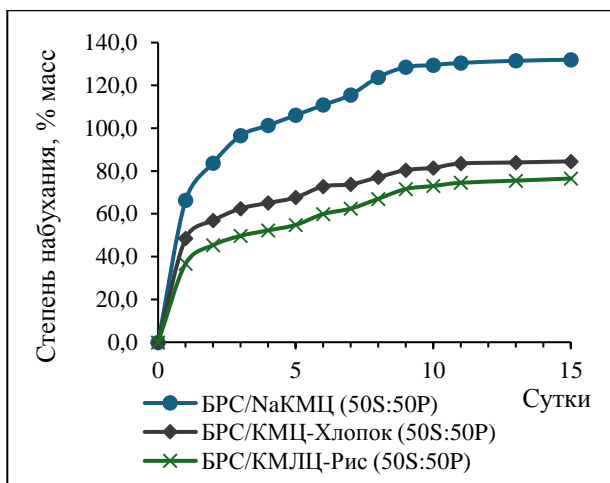
**Рис. 1 – Влияние карбоксиметилированных целлюлозных наполнителей на степень набухания резин в пластовой воде. Набухающий наполнитель (вулканизирующая группа)**

**Fig. 1 – Influence of carboxymethylated cellulose fillers on the swelling degree of rubber in formation water. Swelling filler (vulcanizing group)**



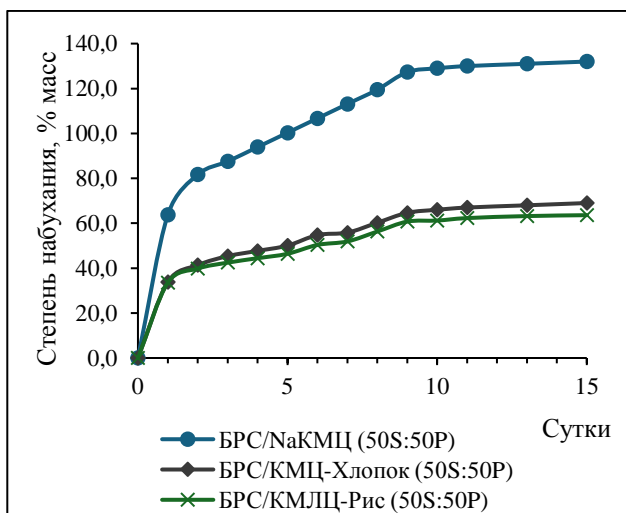
**Рис. 2 – Влияние карбоксиметилированных целлюлозных наполнителей на степень набухания резин в модельном растворе хлоридно-натревом. Набухающий наполнитель (вулканизирующая группа S50/P50)**

**Fig. 2 – Influence of carboxymethylated cellulose fillers on the swelling degree of rubbers in a model sodium chloride solution. Swelling filler (vulcanizing group S50/P50)**



**Рис. 3 – Влияние карбоксиметилированных целлюлозных наполнителей на степень набухания резины в модельном карбонатно-натриевом растворе. Набухающий наполнитель (вулканизирующая группа S50/P50): 1 – NaCMC; 2 – CMC-Хлопок; 3 – CMLC-Рис**

**Fig. 3 – Influence of carboxymethylated cellulose fillers on the swelling degree of rubbers in a model sodium carbonate solution. Swelling filler (vulcanizing group S50/P50): 1 – NaCMC; 2 – CMC-Cotton; 3 – CMLC-Rice**



**Рис. 4 – Влияние карбоксиметилированных целлюлозных наполнителей на степень набухания резины в модельном сульфатно-натриевом растворе. Набухающий наполнитель (вулканизирующая группа S50/P50)**

**Fig. 4 – Influence of carboxymethylated cellulose fillers on the swelling degree of rubbers in a model sodium sulfate solution. Swelling filler (vulcanizing group S50/P50)**

Изменение объема вулканизатов в большинстве исследованных случаев в процентном отношении соизмеримо или несколько выше характеристики степени набухания по массе (табл. 8).

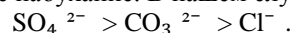
**Таблица 8 – Влияние состава модельного раствора на степень объемного набухания резины по истечении течение 15 сут.**

**Table 8 – Influence of the composition of the model solution on the degree of volumetric swelling of rubbers after 15 days**

№ смеси	(БРС)	(Na-KMЦ)	(Na-KMЦ)	KMЦ-Рис	KMЦ-Хлопок
Вулканизирующая система	S50/P50	S100	S50/P50	(S50/P50)	(S50/P50)
Номер модельного раствора	Степень набухания, % об.				
1 (Cl <sup>-</sup> )	3	74	85	48	66
2 (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	3	117	132	76,5	84,5
3 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	3	114	132	62	69

Т.о., степень набухания резины в водной среде зависит от типа аниона: максимальное набухание наблюдается в растворе (3), содержащем сульфат-ионы (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), затем идет раствор (2), содержащий (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), наименьшее набухание происходило в хлоридном растворе (1) (Cl<sup>-</sup>). Это связано с различной осмотической активностью ионных систем.

Полученные данные согласуются с лиотропным рядом набухания Гофмейстера, показывающим, что ионы с большей степенью гидратации (то есть с более сильным притяжением к молекулам воды) вызывают большее набухание. В нашем случае:



**Выводы**

Установлено, что состав вулканизирующей системы оказывает существенное влияние на физико-механические и реометрические свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН. Серная вулканизация обеспечивает максимальные значения относительного удлинения (до 530 %) и эластичности, что связано с образованием гибких полисульфидных сшивок между макромолекулами. Пероксидная вулканизация формирует более жесткую трёхмерную структуру за счёт углерод-углеродных связей, что повышает твердость (до 80 ед. Шора А) резины, но приводит к снижению прочности и удлинения при разрыве.

Комбинированные серно-пероксидные системы при равном их содержании обеспечивают оптимальное сочетание высокой прочности (14–19 МПа), при сохранении удовлетворительной эластичности.

**Литература**

1. В.А. Аванесов, Е.М. Москалева, учебник. Ухта: УГТУ, 152 с. (2008).
2. А.А. Исаев, В.И. Малыхин, А.А. Шарифуллин, Булатовские чтения. 3, 127–132 (2018).
3. В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Е.Е. Ситников, Е.В. Шапоров, А.Н. Куцов, Известия Волгоградского государственного технического университета. 5, 63–66 (2019).
4. В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, Е.Е. Ситников, Шапоров Е.В., Куцов А.Н. Пат. РФ 2654029.
5. Ушмарин Н.Ф., Егоров Е.Н., Спиридонов И.С., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Пат. РФ 2699643.
6. Д.М. Ахмедзянова, Разработка водо- и маслонабухающих термопластичных вулканизатов с контролируемым

- временем набухания: кандидатская диссертация. Казань: КНИТУ, 109 с. (2018).
7. Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, Е.Н. Егоров, Н.И. Кольцов, Патент РФ 2612938.
  8. М.А. Ибрагимов, Д.А. Архиреев, А.Я. Салихов, Н.Н. Шишкина, Промышленное производство и использование эластомеров. 2. 35-40 (2018). DOI: 10.24411/2071-8268-2018-10205.
  9. Р.И. Катеев, А.Р. Исхаков, И.М. Зарипов, Труды ТатНИПИнефть. 79, 213–220 (2011).
  10. С.С. Лопатина, М.А. Ваниев, Н.В. Сычев, Д.В. Демидов, Я.Ю. Савченко, А.Д. Брук, // Промышленное производство и применение эластомеров. 3, 16–20 (2019). DOI: 10.24411/2071-8268-2019-10304.
  11. Шахмин А.М. Набухающие эластомерные пакеры. 104 с. (2014).
  12. Е. Н. Черезова, Ю. С. Карасева, К. С. Момзякова, Все материалы. Энциклопедический справочник. 7, 33-37 (2021). DOI 10.31044/1994-6260-2021-0-7-33-37.
  13. Е. Н. Черезова, Ю. С. Карасева, А. М. Накып, Все материалы. Энциклопедический справочник. 2. 42-48 (2023). DOI 10.31044/1994-6260-2023-0-2-42-48.
  14. C. Liu, J. Ding, L. Zhou, S. Chen, Journal of Applied Polymer Science. 102, 1489–1496 (2006). DOI: 10.1002/app.24404.
  15. Н.Ф. Ушмарин, Е.Н. Егоров, И.С. Спиридонов, С.И. Сандалов, Н.И. Кольцов, Пат. РФ 2699643.
  16. Г.В. Коробейников, Е.С. Бочкарев, И.А. Колиев, Д.С. Востриков, С.С. Смирнова, М.А. Ваниев, Новаков И.А. Известия Волгоградского государственного технического университета. 5(288), 88–96 (2024).
  17. А.И. Козлов, Химическая промышленность, 5, 233–234 (2005).
  18. Г.В. Коробейников, М.А. Ваниев, Е.С. Бочкарев, Д.С. Востриков, С.С. Смирнова, И.А. Новаков, Каучук и резина. 83(1), 20-25 (2024).
  19. Г.В. Коробейников, Е.С. Бочкарев, М.А. Ваниев, Каучук и Резина – 2024: Традиции и инновации. Труды XII Всероссийской конференции, 84–85 (2024).
  20. М.С. Резников, Н.Ф. Ушмарин, С.И. Сандалов, А.И. Сидоров, М.М. Нагуманов Резиновая смесь на основе бутадиен-нитрилкаучука. Патент России 2501820. Опубликовано: 20.12.2013, Бюллетень № 35.
  21. А.М. Накып, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, Н.И. Акылбеков, Н.О. Аппазов, Абдолла Накып // Сборник статей V Международной научно-технической конференции «Минские научные чтения-2022». Минск, 1, 250–254 (2022).
  22. A. Nakyp, E. Cherezova, Y. Karaseva, K. Shalmagambetov, A. Aleksandrov, R. Zhapparbergenov, N. Akyzbekov, R. Turmanov, Polymers. 16, 22, 3208 (2024). DOI: 10.3390/polym16223208.
  23. К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, З.Т. Валишина, Р.Я. Дебердеев, А.В. Ибрагимов, Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 1-2, 79-81 (2019).
  24. Т.Ф. Борисова, Ю.Ф. Миляев, Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 1-2. 58-65 (2014).
  25. Шашок, Ж. С. Технология эластомеров : учебное пособие. Минск: БГТУ, 219 с. 2009.
  26. Dick J.S., Shershnev V.A., Glagolev V.A., Kotov S.V., Lyusov L.R. Rubber technology: formulation and testing. Saint Petersburg, 620 p. (2010).
  27. Е. Н. Черезова, Ю. С. Карасева, М. Ф. Галиханов, Промышленное производство и использование эластомеров. 3. 33-37 (2021). DOI 10.24412/2071-8268-2021-3-33-37.
  28. ГОСТ Р 54547-2011. Резиновые смеси. Определение характеристик вулканизации с помощью безроторных реометров.
  29. N. Dehbari, M. Mozdianfard, Journal of Applied Polymer Science. 134, 38, 45246 (2017).
  30. А.М. Накып, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева Вестник Технологического университета. 24(9), 49-52. (2021).
  31. M.D. Stelescu, E. Manaila, D. Ighigeanu, V. Grigoras Materials. 15, 7, 2627 (2022).
  32. Е. Н. Черезова, М. Ф. Галиханов, Ю. С. Карасева, А. М. Накып, Журнал прикладной химии. 4, 391-396 (2023). DOI: 10.31857/S0044461823040096.
  33. Е.Н. Черезова, А.М. Накып, Ю.С. Карасева, Бултеровские сообщения. 68(11), 47-53. (2021). DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-68-11-47.
  34. Л.Р. Маннапова, А.Д. Хусаинов, Е.Н. Черезова, А. Г. Лиакумович, Е. В. Удоратина, Т.П. Щербакова, А.В. Кучин, Вестник Казанского технологического университета. 17, 10. 80-82 (2014).
  35. Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, Е.В. Удоратина, Л.А. Кувшинова, Бултеровские сообщения. 41, 1, 101-105 (2015).
  36. L.S. Galbraikh, Cellulose and its derivatives // Soros Educational Journal. 11, 47–53 (1996).
  37. Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Е.А. Никольская, В.И. Таланцев, Бултеровские сообщения. 20 (6), 35–51 (2010).
  38. М.Ю. Иоелович, Высокомолекулярные соединения А. 58, 925–943 (2016). DOI: 10.1134/S0965545X16060109.
  39. О.М. Балаева-Тихомирова, Т.А. Толкачева Органическая химия. Основы высокомолекулярных соединений. Витебск, 49 с. (2016).
  40. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. Лань, 368 с. (2014).
  41. Жирнов А.Е., Аржаков М.С. Структура полимеров. Московский государственный университет, 41 с. (2013).
  42. Цыганкова А.С., Дрючина А.А., Будко Е.В., Ямпольский Л.М. Химия и методы полимеризации набухающих высокомолекулярных соединений. Курск, 559 с. (2022).
  43. А.М. Накып, Е.Н. Черезова, Ю.С. Карасева, Вестник технологического университета. 12, 39–45 (2024). DOI: 10.55421/1998-7072\_2024\_27\_12\_39.
  44. М.С. Вершинин, М.Р. Гараева, В.К. Мингазова, Волжский научный вестник. 3(67), 10–13 (2017).

## References

1. V.A. Avanesov, E.M. Moskaleva Pakery dlya tekhnologicheskikh operatsii i razrabotki skvazhin: textbook. Ukhta: UGTU, 152 p. (2008).
2. A.A. Isaev, V.I. Malykhin, A.A. Sharifullin, Bulatovskie Chteniya, 3, 127–132 (2018).
3. Kablov V.F., Keibal N.A., Sitnikov E.E., Shapovrov E.V., Kutsov A.N. Development of oil-swelling elastomers for sealing elements of packer machines. Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta, 5, 63–66 (2019).
4. Kablov V.F., Keibal N.A., Sitnikov E.E., Shapovrov E.V., Kutsov A.N. Water-swelling rubber compound for packer equipment. RF Patent 2654029.
5. Ushmarin N.F., Egorov E.N., Spiridonov I.S., Sandalov S.I., Koltsov N.I. Rubber compound. RF Patent 2699643.
6. Akhmedzyanova D.M. Development of water- and oil-swelling thermoplastic vulcanizates with controlled swelling time. PhD thesis. Kazan: KNITU, 109 p. (2018).
7. Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Egorov E.N., Koltsov N.I. Rubber compound. RF Patent 2612938.
8. Ibragimov M.A., Arkhireev D.A., Salikhov A.Ya., Shishkina N.N. Industrial production and application of elastomers. Promyshlennoe Proizvodstvo i Ispolzovanie Elastomerov, 2, 35–40 (2018). DOI: 10.24411/2071-8268-2018-10205.
9. Kateev R.I., Iskhakov A.R., Zariyov I.M. Trudy TatNIPneft, 79, 213–220 (2011).

10. Lopatina S.S., Vaniev M.A., Sychev N.V., Demidov D.V., Savchenko Ya.Yu., Bruk A.D. *Promyshlennoe Proizvodstvo i Primenenie Elastomerov*, 3, 16–20 (2019). DOI: 10.24411/2071-8268-2019-10304.
11. Shakhmin A.M. *Nabukhayushchie elastomernye pakery*. 104 p. (2014).
12. Cherezova E.N., Karaseva Yu.S., Momzyakova K.S. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik*, 7, 33–37 (2021). DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-7-33-37.
13. Cherezova E.N., Karaseva Yu.S., Nakyp A.M. *Vse Materialy. Entsiklopedicheskii Spravochnik*, 2, 42–48 (2023). DOI: 10.31044/1994-6260-2023-0-2-42-48.
14. Liu C., Ding J., Zhou L., Chen S. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 1489–1496 (2006). DOI: 10.1002/app.24404.
15. Ushmarin N.F., Egorov E.N., Spiridonov I.S., Sandalov S.I., Koltsov N.I. *Rubber compound*. Russian Patent 2699643. Published: 06.09.2019, Bulletin No. 25.
16. Korobeinikov G.V., Bochkarev E.S., Koliev I.A., Vostrikov D.S., Smirnova S.S., Vaniev M.A., Novakov I.A. *Izvestiya Volgogradskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta*, 5(288), 88–96 (2024).
17. Kozlov A.I. *Khimicheskaya Promyshlennost*, 5, 233–234 (2005).
18. Korobeinikov G.V., Vaniev M.A., Bochkarev E.S., Vostrikov D.S., Smirnova S.S., Novakov I.A. *Kauchuk i Rezina*, 83(1), 20–25 (2024).
19. Korobeinikov G.V., Bochkarev E.S., Vaniev M.A. *Kauchuk i Rezina–2024: Traditsii i Innovatsii*. Proceedings of the XII All-Russian Conference, 84–85 (2024).
20. Reznikov M.S., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Sidorov A.I., Nagumanov M.M. *Rubber compound based on nitrile butadiene rubber*. Russian Patent 2501820. Published: 20.12.2013, Bulletin No. 35.
21. Nakyp A.M., Cherezova E.N., Karaseva Yu.S., Akylbekov N.I., Appazov N.O., Abdolla Nakyp. Proceedings of the V International Scientific and Technical Conference “Minsk Nauchnye Chteniya-2022”. Minsk, 1, 250–254 (2022).
22. Nakyp A., Cherezova E., Karaseva Y., Shalmagambetov K., Aleksandrov A., Zhapparbergenov R., Akylbekov N., Turmanov R. *Polymers*, 16(22), 3208 (2024). DOI: 10.3390/polym16223208.
23. Momzyakova K.S., Deberdeev T.R., Valishina Z.T., Deberdeev R.Ya., Ibragimov A.V. *SMARTEX*, 1–2, 79–81 (2019).
24. Borisova T.F., Milyaev Yu.F. *Izvestiya Tulskego Gosudarstvennogo Universiteta. Estestvennye Nauki*, 1–2, 58–65 (2014).
25. Shashok Zh.S. *Tekhnologiya elastomerov: textbook*. Minsk: BGTU, 219 p. (2009).
26. Dick J.S., Shershnev V.A., Glagolev V.A., Kotov S.V., Lyusov L.R. *Rubber Technology: Formulation and Testing*. Saint Petersburg, 620 p. (2010).
27. Cherezova E.N., Karaseva Yu.S., Galikhanov M.F. *Promyshlennoe Proizvodstvo i Ispolzovanie Elastomerov*, 3, 33–37 (2021). DOI: 10.24412/2071-8268-2021-3-33-37.
28. GOST R 54547-2011. *Rubber compounds. Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers*.
29. Dehbari N., Mozdianfard M. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(38), 45246 (2017).
30. Nakyp A.M., Cherezova E.N., Karaseva Yu.S. *Herald of Technological University*, 24(9), 49–52 (2021).
31. Stelescu M.D., Manaila E., Ighigeanu D., Grigoras V. *Materials*, 15(7), 2627 (2022).
32. Cherezova E.N., Galikhanov M.F., Karaseva Yu.S., Nakyp A.M. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 4, 391–396 (2023). DOI: 10.31857/S0044461823040096.
33. Cherezova E.N., Nakyp A.M., Karaseva Yu.S. *Butlerovskie Soobshcheniya*, 68(11), 47–53 (2021). DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-68-11-47.
34. Mannapova L.R., Khusainov A.D., Cherezova E.N., Liakumovich A.G., Udoratina E.V., Shcherbakova T.P., Kuchin A.V. *Herald of Kazan Technological University*, 17(10), 80–82 (2014).
35. Cherezova E.N., Karaseva Yu.S., Udoratina E.V., Kuvshinova L.A. *Butlerovskie Soobshcheniya*, 41(1), 101–105 (2015).
36. Galbraikh L.S. *Cellulose and its derivatives*. *Soros Educational Journal*, 11, 47–53 (1996).
37. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Nikolskaya E.A., Talantsev V.I. *Butlerovskie Soobshcheniya*, 20(6), 35–51 (2010).
38. Ioelovich M.Yu. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Series A*, 58, 925–943 (2016). DOI: 10.1134/S0965545X16060109.
39. Balaeva-Tikhomirova O.M., Tolkacheva T.A. *Organicheskaya khimiya. Osnovy vysokomolekulyarnykh soedinenii*. Vitebsk, 49 p. (2016).
40. Kuleznev V.N., Shershnev V.A. *Khimiya i fizika polimerov. Lan’*, 368 p. (2014).
41. Zhirnov A.E., Arzhakov M.S. *Struktura polimerov*. Moscow State University, 41 p. (2013).
42. Tsygankova A.S., Dryuchina A.A., Budko E.V., Yampolsky L.M. *Khimiya i metody polimerizatsii nabukhayushchikh vysokomolekulyarnykh soedinenii*. Kursk, 559 p. (2022).
43. Nakyp A.M., Cherezova E.N., Karaseva Yu.S. *Herald of Technological University*, 27(12), 39–45 (2024). DOI: 10.55421/1998-7072\_2024\_27\_12\_39.
44. Vershinin M.S., Garaeva M.R., Mingazova V.K. *Volzhskii Nauchnyi Vestnik*, 3(67), 10–13 (2017).

© **А. И. Нуриев** – инж. каф. технологии синтетического каучука (ТСК), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ); **А. М. Накып** – к.т.н., асс. каф. ТСК, КНИТУ, abdirakym1994@mail.ru; **Е. Н. Черезова** – д.х.н., проф. каф. ТСК, КНИТУ, cherezova59@mail.ru; **Ю. С. Карасева** – к.т.н., доцент, каф. Химической технологии переработки эластомеров, КНИТУ, karaseva\_j@mail.ru.

© **А. И. Nuriev** – Engineer of the department of Technology of Synthetic Rubber (TSR), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia; **А. М. Nakyp** – PhD (Technical Sci.), Assistant of the TSR department, KNRTU, abdirakym1994@mail.ru; **Е. N. Cherezova** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the TSR department, KNRTU, cherezova59@mail.ru; **Yu. S. Karaseva** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers, KNRTU, karaseva\_j@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.02.26.

Дата принятия рукописи в печать – 13.03.26.