

*Г. В. Коробейников, Е. С. Бочкарев, С. С. Смирнова
Д. В. Демидов, М. А. Ваниев, И. А. Новаков*

ВЛИЯНИЕ СШИТОЙ НА-КМЦ НА СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ В ВОДЕ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БНК*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: georgii_kor@vstu.ru

Работа посвящена оценке влияния сшитой полиэтиленгликолем водонабухающей добавки на основе На-карбоксиметилцеллюлозы на вулканизационные характеристики и степень набухания резин. Описаны реакции, обеспечивающие частичное сшивание макромолекул На-КМЦ. Установлено, что при введении сшитого продукта степень вымывания водонабухающего реагента снижается на 25 %.

Ключевые слова: сшитый водонабухающий реагент, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, набухающие эластомерные материалы, вымываемость, пакерное оборудование

Расширяющаяся география поиска и разработки нефтяных и газовых месторождений провоцирует увеличение спроса на резины, способные функционировать при специфических условиях эксплуатации [1–3].

Согласно ежегодным отчетам о перспективах рынка набухающих пакеров к основным факторам роста рынка, помимо ежегодно увеличивающейся буровой деятельности и растущего внимания к труднодоступным нефтяным

месторождениям, можно отнести стоимость и эксплуатационную эффективность пакерных устройств данного типа. Ожидаемый среднегодовой темп роста рынка пакеров с набухающими манжетами за период с 2024 по 2036 гг. составит 7 % [4].

Из широкого разнообразия водонабухающих реагентов (ВНР) для эластомерных композиций наиболее доступной и популярной является На-карбоксиметилцеллюлоза (На-КМЦ) [5].

© Коробейников Г. В., Бочкарев Е. С., Смирнова С. С., Демидов Д. В., Ваниев М. А., Новаков И. А., 2024.

* Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 7/638-24.

Данный гидросорбционный полимер образует в эластомерной матрице гидрофильные области, что способствует увеличению объема материала [6].

Одной из основных проблем является вымывание Na-КМЦ из матрицы эластомера из-за хорошей растворимости данного ВНР в воде. Размер и количество гидрофильных областей в материале уменьшается, что приводит к деформации изделия и нарушению герметичности межпластовых перетоков [7–10]. Деформированные изделия из эластомеров, наполненных Na-КМЦ, редко могут быть использованы повторно, что также является существенной проблемой при их эксплуатации [11; 12].

Авторами предполагалось, что решение данной проблемы может быть связано с использованием в рецептуре водонабухающих резин частично сшитого ВНР на основе Na-КМЦ. В литературных источниках информация такого рода практически отсутствует. В этой связи, целью данной работы является оценка влияния сшитой Na-карбоксиметилцеллюлозы на набухание и вымываемость реагента из резины на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась Na-карбоксиметилцеллюлоза марки 85/700 (степень замещения по карбоксиметильным группам в пределах 80–95, степень полимеризации в пределах 650–750, растворимость в воде не менее 97 %). Структурная формула Na-КМЦ представлена на рис. 1.

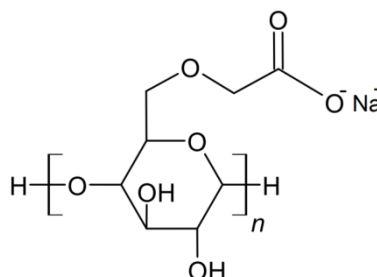


Рис. 1. Структурная формула Na-карбоксиметилцеллюлозы

Для сшивания макромолекул Na-КМЦ использовали следующие реагенты: абиетиновая кислота (канифоль), малеиновый ангидрид, полиэтиленгликоль марки PEG 4000. Предполагаемая структура сшитого ВНР представлена на рис. 2.

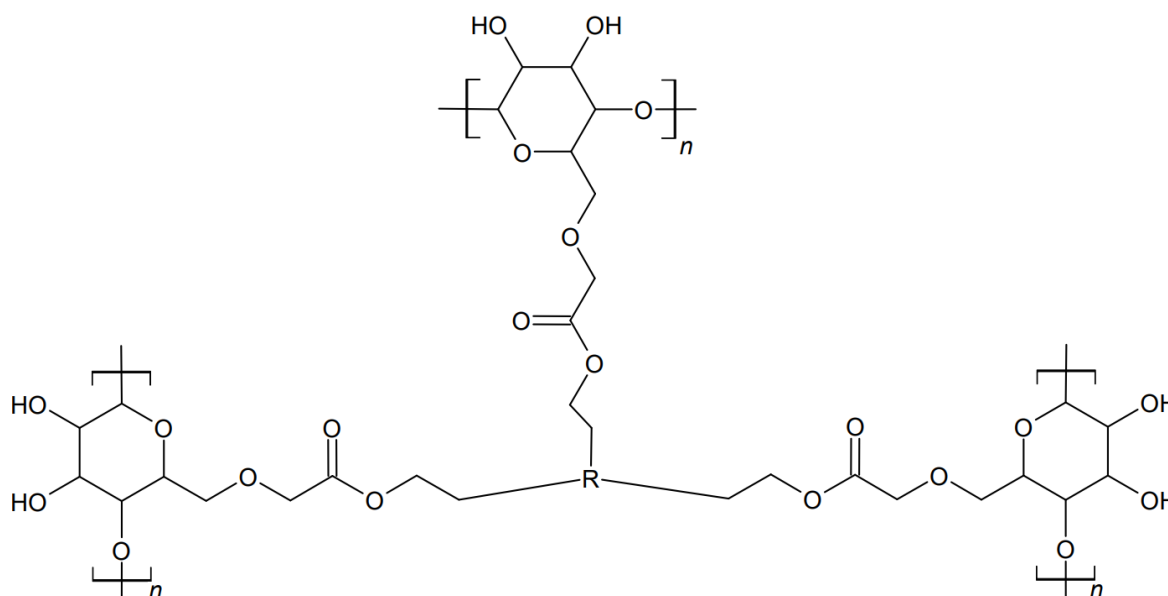


Рис. 2. Предполагаемая структура сшитого ВНР

Для оценки эффективности ВНР вводился в резиновую смесь на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 АН, которая также включала также вулканизирующий агент (сера), ускорители вулканизации меркаптанового ряда (альтакс и каптакс), активаторы вулканизации (цинковые белила и стеарин), диспергирующий агент (глицерин), наполнитель (тех-

нический углерод марки ТУ П234). Содержание водонабухающих реагентов во всех экспериментах составляла 100 масс. ч. в расчете на 100 частей каучука. Смешение ингредиентов производили на лабораторных вальцах.

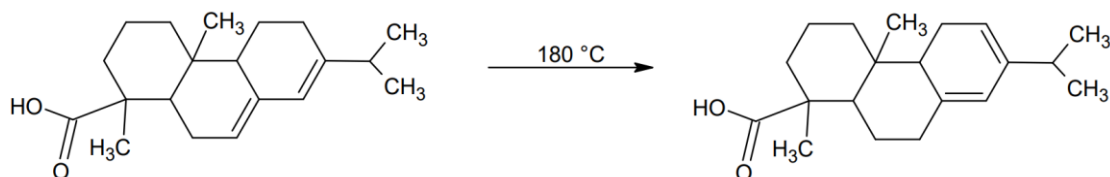
Вулканизация исследуемых резиновых смесей проводилась на гидравлическом прессе по оптимальному режиму, выявленному с помо-

щью реометра «MDR 3000 Professional» по ГОСТ 12535-84.

Динамику изменения массы и объема резин в процессе их экспозиции в воде осуществляли согласно ГОСТ 9.030-74. Прямоугольные образцы для испытаний (50 x 25 x 0,2) мм вырезались из вулканизированных пластин, взвешивались и погружались в воду при температуре 23 ± 2 °С. Изменение массы и объема контролировали согласно ГОСТ 9.030-74.

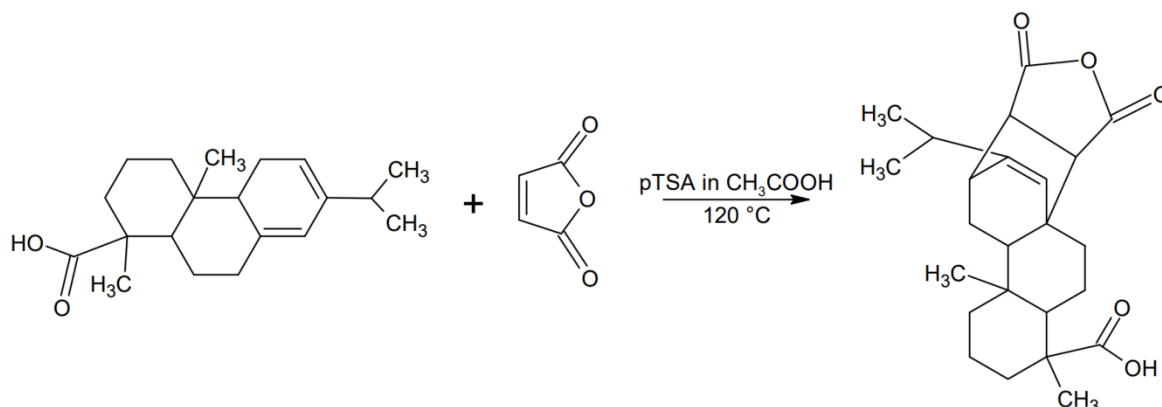
Обсуждение результатов

Процесс сшивания макромолекул Na-КМЦ происходит в несколько стадий [13]. На первой стадии (длительностью около трех часов) абие-тиновая кислота подвергается расплавлению при 180 °С до превращения в левопимаровую кислоту. При этом образуется сопряженная диеновая связь, которая на следующей стадии способна взаимодействовать с малеиновым ангидридом.



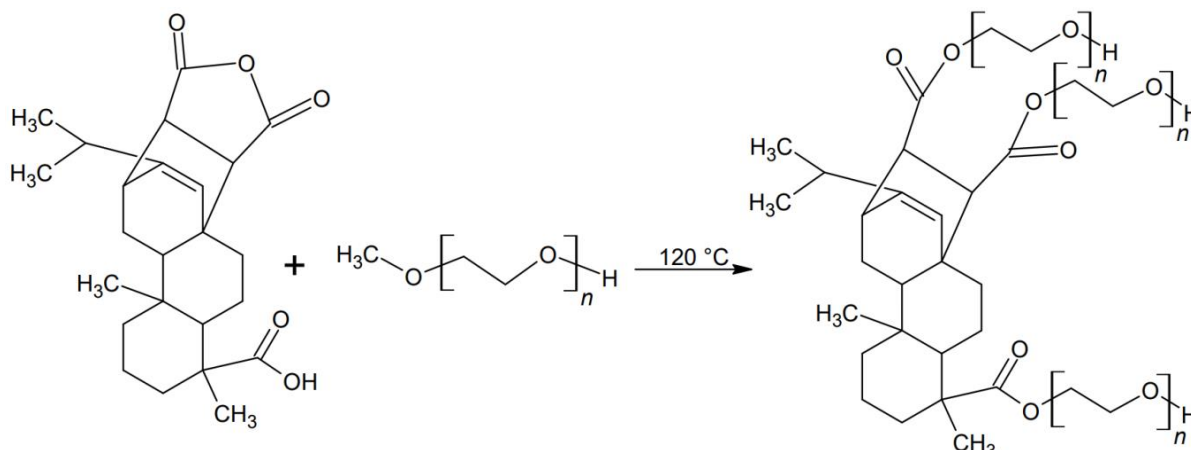
Затем происходит взаимодействие левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом с получением малеопимаровой кислоты (МПК) по реакции Дильса – Альдера. Реакция протекает при

участии *n*-толуолсульфоновой кислоты в среде уксусной кислоты. Для получения высокого выхода МПК (около 92 %) синтез проходит на протяжении 12 часов при температуре 120 °С [14].



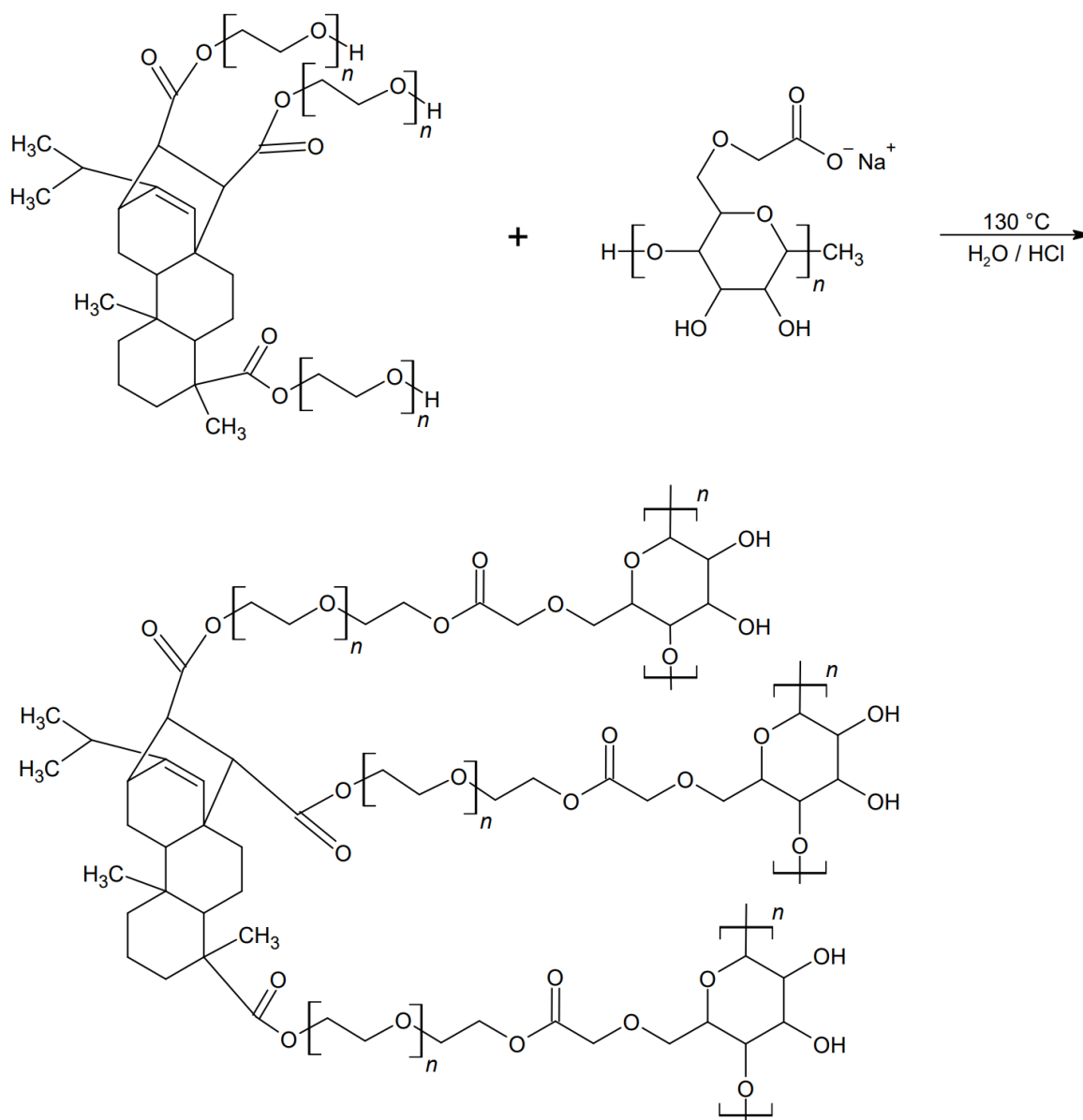
На третьем этапе малеопимаровая кислота при 120 °С взаимодействует с полиэтиленгликолем марки PEG 4000 с образованием гидроксильных групп, которые впоследствии реаги-

руют с макромолекулами Na-КМЦ. Присоединение молекул полиэтиленгликоля к МПК происходит по известному механизму этерификации [15].



На последнем этапе, при добавлении раствора в реакционную массу, происходит сшивание макромолекул Na-карбоксиметилцеллюлозы. Данная реакция протекает при 130 °С при участии соляной кислоты для разрушения ион-

ной связи $\text{Na}^+ \text{O}^-$. Присоединение макромолекул Na-КМЦ происходит через фрагмент полиэтиленгликоля и атом кислорода в карбоксильной группе по механизму перэтерификации, аналогично описанному в работе [16].



Полученный раствор отфильтровывается, сшитый водонабухающий реагент проходит процесс сушки на протяжении 48 часов при температуре не более 70 °С, так как повышение температуры может привести к деградации полимера и снижению его способности к набуханию.

Готовый ВНР представляет собой белые хлопья. Перед введением, для лучшего распределения добавки по объему резиновой смеси,

продукт необходимо измельчить на мельнице тонкого помола до размера около 70 мкм. При этом технологичность смеси, содержащей сшитую Na-КМЦ, не ухудшается.

Для оценки влияния сшитого водонабухающего реагента на процесс вулканизации были проведены реометрические исследования смесей с наполнением сшитой и не сшитой Na-карбоксиметилцеллюлозой. Результаты представлены на рис. 3.

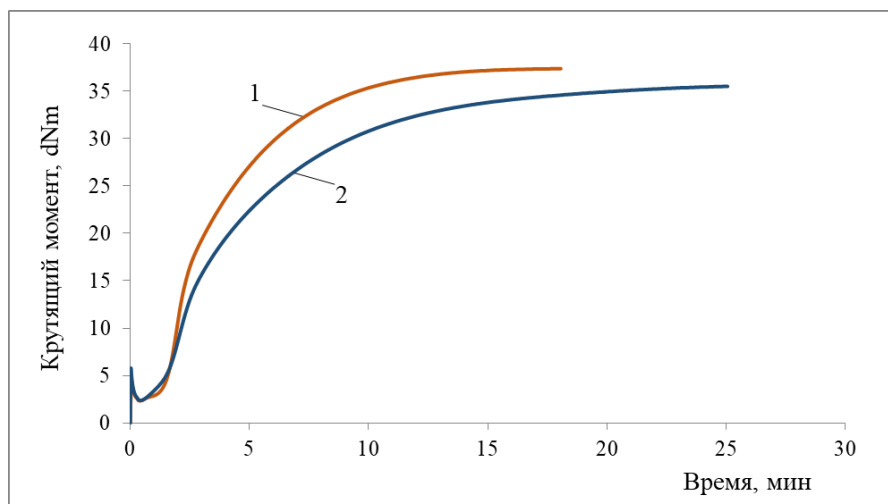


Рис. 3. Реометрические кривые вулканизации резиновых смесей, содержащих не сшитую (1) и сшитую Na-КМЦ (2)

Анализ реометрических кривых рис. 3 показывает, что при введении в рецептуру сшитого ВНР несколько снижается значение максимального крутящего момента (на 2,5–3,0 дН·м) и увеличивается время достижения оптимума вулканизации (~ на 5 минут) по сравнению с резиновой смесью, наполненной не сшитой Na-

КМЦ. Выявленная разница незначима с точки зрения вулканизационных параметров.

Исследование объемного и массового набухания эластомерных образцов проводилось в воде при температуре 23 ± 2 °С. Полученные результаты представлены на рис. 4.

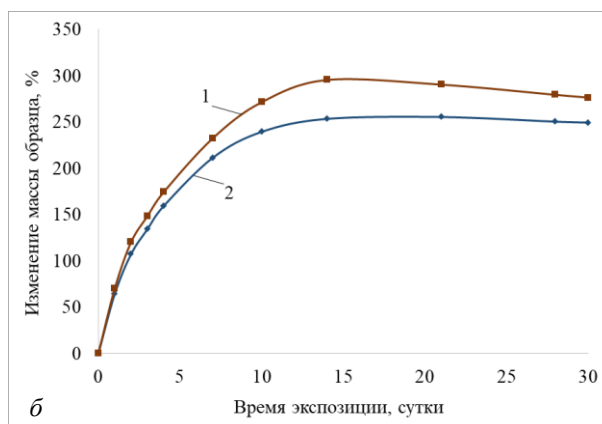
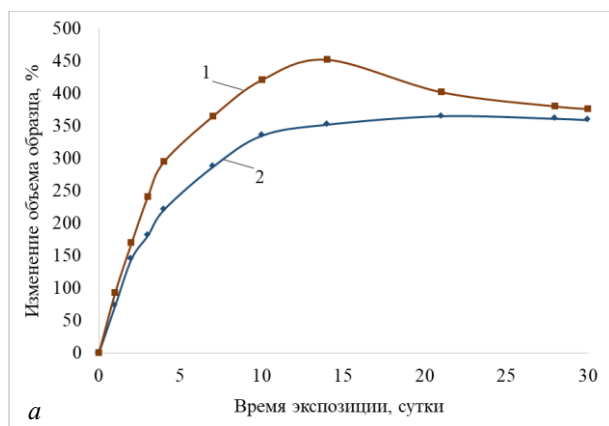


Рис. 4. Изменение объема (а) и массы (б) резин, содержащих не сшитую (1) и сшитую Na-КМЦ (2), в зависимости от времени экспозиции образцов

Из данных рис. 4 следует, что образцы, содержащие сшитую Na-КМЦ (кривые 2), характеризуются несколько меньшей скоростью и максимальной степенью изменения объема, а также отличаются меньшим изменением массы образца при достижении равновесной степени набухания (сравнение зависимостей 1 и 2 рис. 4, б).

Таким образом, полученные результаты, в целом, свидетельствуют о целесообразности использования сшитой Na-карбоксиметилцеллюлозы в рецептурах водонабухающих резин.

Добавление Na-КМЦ, сшитой полиэтиленгликолем, позволяет добиться снижения вымывания водонабухающего реагента из матрицы эластомера при экспозиции в воде на 25 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белошицкий, А. В. Перспективы развития бурового сервиса в России / А. В. Белошицкий // CHRONOS: Мультидисциплинарные науки. – 2020. – № 11 (50). – С. 47–50.
2. Казымов, Ш. П. Обзор конструкций набухающих пакеров и возможности их применения на месторождениях Azerbaijan / Ш. П. Казымов, Э. С. Абдуллаева, Н. М. Раджабов // Научные труды. – 2015. – № 3. – С. 43–51.

3. Новаков, И. А. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования / И. А. Новаков, М. А. Ваниев, С. С. Лопатина [и др.] // Каучук и резина. – 2019. – Т. 78, № 4. – С. 228–239.

4. Bhatia, D. Packers Market Size & Share, by Application (Onshore, Offshore); Product Type (Permanent Packers, Retrievable Packers) - Global Supply & Demand Analysis, Growth Forecasts, Statistics Report 2024-2036 [Электронный ресурс]: Research Nester.: 2024. – Режим доступа: URL: <https://www.researchnester.com/reports/swellable-packers-market/5513> (дата обращения: 20.09.2024 г.).

5. Нгок, Х. Х. Водонабухающие резины. Способы производства и применение / Х. Х. Нгок, Д. Т. Чам, А. П. Рахматуллина // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 66, № 5. – С. 24–34.

6. Kabiri, K. et al. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review // Polymer composites. 2011. Vol. 32. No 2. P. 277–289.

7. Polgar, L.M. et al. Water-swellaable elastomers: synthesis, properties and applications // Reviews in Chemistry Engineering. – 2019. – Vol. 35, № 1. – P. 45–72.

8. Коробейников, Г. В. Влияние волокнистого наполнителя на свойства водонабухающих резин для пакерного оборудования нефтегазодобычи / Г. В. Коробейников, С. С. Смирнова, М. А. Ваниев [и др.] // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2022. – № 11(131). – С. 84–87.

9. Qamar, S.Z. et al. Design and Manufacture of Swell Packers: Influence of Material Behavior // Materials and Manufacturing Processes. – 2012. – 27(7). – P. 721–726.

10. 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, № 8. – С. 76–80.

11. Каблов, В. Ф. Разработка нефтенабухающих эластомеров для уплотнительных элементов пакерного оборудования / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева [и др.] // Известия ВолГТУ : научный журнал № 5 (228) / ВолГТУ. – Волгоград, 2019. – С. 63–66.

12. 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 [и др.] // Каучук и резина. – 2021. – Т. 80, № 5. – С. 250–254.

13. Kugler, S. et al. Advances in Rosin-Based Chemicals: the Latest Recipes, Applications and Future Trends. // Molecules. – 2019. – 24(9): 1651.

14. Atta, A. M. et al. Influence of nonionic rosin surfactants on surface activity of silica particles and stability of oil in water emulsions. // J. Surfactant. Deterg. – 2014. – 17. – P. 1043–1053.

15. Morkhade, D. M. et al. PEGylated rosin derivatives: Novel microencapsulating materials for sustained drug delivery. // AAPS Pharm. Sci. Tech. – 2007. – 8, E134.

16. Гринева, А. А. Синтез эфиров полиэтиленгликолей и жирных кислот растительных масел / А. А. Гринева, А. В. Зорина, Н. В. Столповская [и др.] // Вестник ВГУ. – 2015. – № 3. – С. 19–24.

REFERENCES

1. Perspektivy razvitiya burovogo servisa v Rossii / A.V. Beloshickij // CHRONOS: Mul'tidisciplinarnye nauki. – 2020. – №11 (50). – S. 47–50.

2. Obzor konstrukcij nabuhayushchih pakerov i vozmozhnosti ih primeneniya na mestorozhdeniyah Azerbajdzhana / SH.P. Kazymov, E.S. Abdullaeva, N.M. Radzhabov // Nauchnye trudy. 2015. №3. S. 43–51.

3. Sostoyanie i tendencii razvitiya proizvodstva i primeneniya vodo- i neftenabuhayushchih elastomerov dlya pakernogo oborudovaniya / I.A. Novakov, M.A. Vaniev, S.S. Lopatina [i dr.] // Kauchuk i rezina. – 2019. – Т. 78, № 4. – S. 228–239.

4. Bhatia, D. Packers Market Size & Share, by Application (Onshore, Offshore); Product Type (Permanent Packers, Retrievable Packers) – Global Supply & Demand Analysis, Growth Forecasts, Statistics Report 2024-2036 [Elektronnyj resurs]: Research Nester.: 2024. URL: <https://www.researchnester.com/reports/swellable-packers-market/5513> (data obrashcheniya: 20.09.2024)

5. Vodonabuhayushchie reziny. Sposoby proizvodstva i primeneniya / H. H. Ngok, D. T. CHam, A. P. Rahmatullina // Butlerovskie soobshcheniya. – 2021. – Т. 66, № 5. – S. 24–34.

6. Kabiri, K. et al. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review // Polymer composites. 2011. Vol. 32. No 2. P. 277–289.

7. Polgar, L.M. et al. Water-swellaable elastomers: synthesis, properties and applications // Reviews in Chemistry Engineering. – 2019. – Vol. 35, № 1. – P. 45–72.

8. Vliyanie voloknistogo napolnitelya na svoystva vodonabuhayushchih rezin dlya pakernogo oborudovaniya neftegazodobychi / G.V. Korobejnikov, S.S. Smirnova, M.A. Vaniev [i dr.] // Delovoy zhurnal Neftegaz.RU. – 2022. – № 11(131). – S. 84–87.

9. Qamar, S.Z. et al. Design and Manufacture of Swell Packers: Influence of Material Behavior // Materials and Manufacturing Processes. – 2012. – 27(7). – P. 721–726.

10. Issledovanie gidrosorbtsionnogo materiala na osnove termoplastichnoj rezinovoy smesi / D. M. Ahmedzyanova, M. F. Galihanov, N. R. Nikitin // Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. – 2015. – Т. 18, № 8. – S. 76–80.

11. Razrabotka neftenabuhayushchih elastomerov dlya uplotnitel'nyh elementov pakernogo oborudovaniya / V. F. Kablov, N. A. Kejbal, T. V. Krekaleva [i dr.] // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2019. – № 5(228). – S. 63–66.

12. Ocenka sposobnosti reziny na osnove BNK k povtornomu nabuhaniyu pri kontakte s vodoj i vodnymi rastvorami hlorida natriya / M. A. Vaniev, S. S. Lopatina, E. S. Bochkaev [i dr.] // Kauchuk i rezina. – 2021. – Т. 80, № 5. – S. 250–254.

13. Kugler, S. et al. Advances in Rosin-Based Chemicals: the Latest Recipes, Applications and Future Trends. // Molecules. – 2019. – 24(9): 1651.

14. Atta, A. M. et al. Influence of nonionic rosin surfactants on surface activity of silica particles and stability of oil in water emulsions. // J. Surfactant. Deterg. – 2014. – 17. – P. 1043–1053.

15. Morkhade, D. M. et al. PEGylated rosin derivatives: Novel microencapsulating materials for sustained drug delivery. // AAPS Pharm. Sci. Tech. – 2007. – 8, E134.

16. Sintez efirov polietilenglikolej i zhirnyh kislot rastitel'nyh masel / A.A. Grineva, A.V. Zorina, N.V. Stolpovskaya [i dr.] // Vestnik VGU. – 2015. – №3. – S. 19–24.

*G. V. Korobejnikov, E. S. Bochkarev, S. S. Smirnova
D. V. Demidov, M. A. Vaniev, I. A. Novakov*

**INFLUENCE OF CROSS-LINKED NA-CMC ON THE DEGREE
OF SWELLING IN WATER OF BNK-BASED RUBBER**

Volgograd State Technical University

Abstract. The work is devoted to the assessment of the effect of cross-linked water-swelling additive based on Sodium carboxymethyl cellulose cross-linked with polyethylene glycol on the vulcanization characteristics and degree of swelling of rubbers. Reactions that provide partial cross-linking of Na-CMC macromolecules are described. It was found that when introducing a cross-linked product, the degree of washout of the water-swelling reagent decreases by 25 %.

Keywords: cross-linked water-swelling reagent, sodium carboxymethyl cellulose, swelling elastomeric materials, washout, packer equipment