

ПОРОШКОВЫЕ КАРБОКСИЛИРОВАННЫЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НАБУХАЮЩИХ РЕЗИН

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

Казанский национальный исследовательский технологический университет

*cherezova59@mail.ru

Разработан энергосберегающий метод частичного карбоксилирования порошковых лигноцеллюлозных продуктов из соломы травянистых растений с использованием для ускорения процесса микроволнового излучения. Показано, что карбоксилирование порошковой лигноцеллюлозы повышает степень набухания резины в водных растворах различной минерализации и повышает прочностные характеристики резины в сравнении с Na-карбоксиметилцеллюлозой.

Ключевые слова: порошковая лигноцеллюлоза, карбоксилирование, бутадие-нитрильный каучук, набухающая резина.

POWDER CARBOXYLATED LIGNOCELLULOSES AS FILLERS FOR SWELLING RUBBERS

Cherezova E.N., Nakyp A.M., Karaseva Yu.S.

Kazan National Research Technological University

An energy-saving technique has been developed for the partial carboxylation of powdered lignocellulosic products from the straw of herbaceous plants using microwave radiation to accelerate the process. It is shown that carboxylation of powdered lignocellulose from oat straw increases the degree of swelling of rubber in aqueous solutions of various mineralization and increases the strength characteristics of rubber in comparison with Na-carboxymethylcellulose.

Keywords: powdered lignocellulose, carboxylation, nitrile butadiene rubber, swelling rubber.

Введение

Использование отходов однолетних культур сельскохозяйственных растений в качестве сырьевой базы для получения ценных продуктов является актуальным направлением исследований. Главные достоинства этого сырья – ежегодная воспроизводимость, возможность переработки любыми способами невысокая стоимость [1–3]. Основным компонентом листьев и стеблей травянистых растений является целлюлоза с небольшим количеством лигнина. Способность целлюлозы легко поглощать влагу [4] позволяет использовать лигноцеллюлозное сырье в роли наполнителя при создании резин, набухающих в воде. Водонабухающие резины нашли применение как уплотнительные манжеты заколонных пакеров (скважинных уплотнителей) при добыче нефти, обеспечивающие разобщение зон ствола скважины и изоляцию пространства колонны. Для обеспечения высокого уровня набухания количество водонабухающего наполнителя в резинах достигает 100 масс.ч. на 100 масс.ч. базового эластомера [5].

В качестве эластомера при производстве набухающих пакеров широко используют маслобензостойкий термостабильный каучук БНКС [6–8]. В качестве гидросорбционных полимеров описано использование натрий карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), крахмала, поливинилового спирта, полиакриламида, поливинилацетата, полиэтиленоксида. Наиболее широкое применение в качестве водонабухающих наполнителей нашли NaКМЦ и композиции NaКМЦ с другими водонабухающими полимерами [9–11]. Однако введение в состав резины большого количества NaКМЦ снижает ее прочностные характеристики. Кроме того, с течением времени NaКМЦ вымывается из полимерного материала, вследствие чего теряется основная функция пакера. Выше изложенное указывает на необходимость поиска новых добавок, которые обеспечивают достаточные прочностные характеристики резин при эксплуатации и, наряду с этим, требуемую степень набухания.

Ранее было показано, что использование порошковых лигноцеллюлоз из травянистых растений позволяет повысить прочностные характеристики резин, однако, при этом снижается способность резин к набуханию в водных средах [12, 13].

Гипотеза исследования состояла в возможности обеспечения высокой степени набухания резин при сохранении требуемых прочностных характеристик набухающих в воде резин путем использования в качестве гидрофильного наполнителя частично карбоксилированной лигноцеллюлозы из травянистых растений (овса, льна, люцерны и т.п.), полученных путем варки костры в щелочном растворе с последующим карбоксилированием полученного порошкового продукта.

Эксперимент

Объекты исследования: порошок из соломы овса (ПЦ-Ов), полученный по методике [14] (α -целл., 77,0 %; лигнин, 3,8 %; смолы и жиры, 1,8 %), NaКМЦ марки Полицелл КМЦ 9В (ТУ 2231-017-32957739-09: степень полимеризации не менее 700, степень замещения 0,8–0,9). Образцы наполнителей предварительно фракционировали ситовым методом. Использовали фракцию с размером частиц 0,5–1,0 мм.

ИК-спектры сняты на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet iS10» (Thermo Fisher Scientific, США), разрешение спектра – 2 см⁻¹.

Подготовку резиновой смеси с серной вулканизирующей системой проводили в два этапа. Предварительно готовили базовую резиновую смесь (БРС) без водонабухающего наполнителя (ВНН). Ингредиенты БРС (табл. 1) смешивали на вальцах при температуре валков 70 °С. В ряде образцов использовали пластификатор.

БРС выдерживали в течение суток при комнатной температуре и далее смешивали с ВНН в закрытом лабораторном резиносмесителе пластикордера Brabender Plasti-Corder® Lab-Station W50 E с ВНН.

Таблица 1

Ингредиенты базовой резиновой смеси

| Ингредиент | Характеристики | Мас.ч. |
|---------------------------|-------------------------------|--------|
| Каучук БНКС-28 АМН | ТУ 38.30313-2006 | 100,0 |
| Сера | ГОСТ 127.4-93 | 1,5 |
| Оксид цинка | ГОСТ 202-84 | 5,0 |
| Стеариновая кислота | ГОСТ 6484-96 | 2,0 |
| 2-меркаптобензотиазол | ГОСТ 739-74 | 0,8 |
| Технический углерод П-324 | ГОСТ 7885-86 | 45,0 |
| Пластификатор Т-92 | ТУ 20.14.60-029-05766801-2016 | 30,0 |

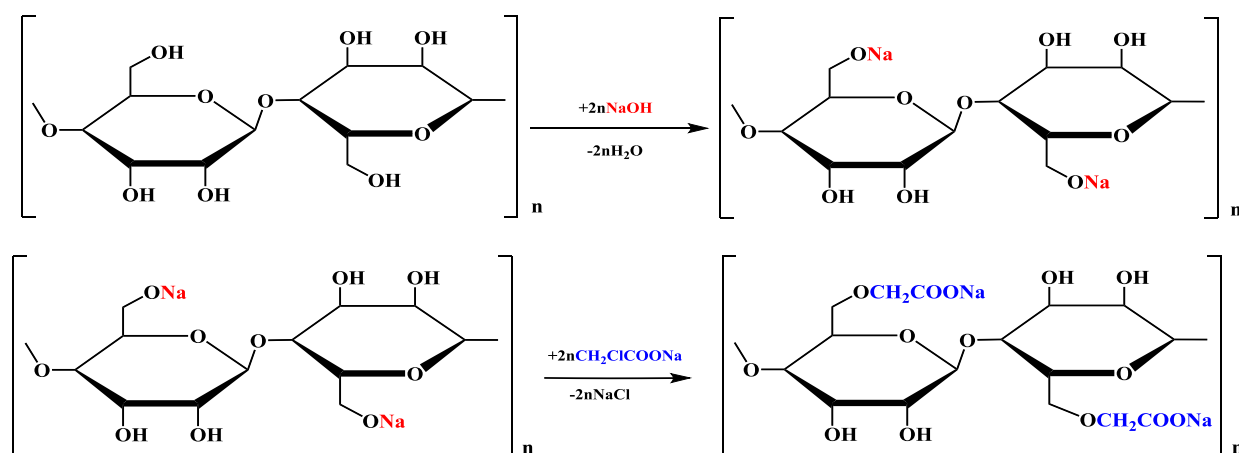
Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе с электрообогревом плит при температуре 160 °С. Упруго-прочностные свойства вулканизатов определяли согласно ГОСТ 270-81 с использованием разрывной машины РМИ-250 (скорость растяжения образцов 500 мм/мин).

В работе использовали высоконаполненную резину: соотношение ВНН:БРС =1:1 по массе (100 мас.ч. ВНН на 54-66 мас.ч. каучука).

Степень набухания резины в водных средах определяли по ГОСТ Р ИСО 1817-2009-дейст. весовым методом. Для испытаний сорбционных свойств использовали водные растворы серной кислоты, гидроксида натрия и хлоридно-натриевую пластовую воду (Показатели химического анализа (мг-экв): $Cl^- = 139$; $Na^+ + K^+ = 70$; рН=6,3)

Результаты и их обсуждение

Карбоксилирование целлюлозы традиционно проводят суспензионным методом при 70–80 °С в течение 3–4 часов [15]. Для интенсификации химических процессов достаточно широко применяют физические воздействия, в частности микроволновое излучение [16]. Данный прием был использован в работе для ускорения процесса карбоксилирования ПЦ-Ов.



Реакцию карбоксилирования проводили в две стадии. На первой стадии реакционную массу (ПЦ-Ов (5 г), изопропиловый спирт (50 мл), NaOH (4,1 г)) активировали воздействием МВИ различной мощности (210–350 Вт) в течение 30–120 сек. В активированную реакционную массу добавляли монохлоруксусную кислоту (6,9 г) и продолжали процесс в тех же условиях (табл. 2). Далее отделяли осадок на воронке Бюхнера, промывали 70 %-ным водным раствором этанола. Полученный продукт отфильтровали в вакуум-фильтре, затем сушили на воздухе. Выход продукта составил 86–89 %.

Наличие карбоксильных групп в полученном продукте фиксировали методом ИК-спектроскопии. Измерения проводили в диапазоне от 600 до 4000 см^{-1} . В ИК-спектре карбоксилированного продукта КМЦ-Ов (рис. 1, график 2) зафиксирована широкая полоса поглощения валентных колебаний связей $\text{O}-\text{H}$, участвующих в образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей, с максимумом при 3422 см^{-1} ; полосу валентных колебаний, характерную для карбоксильной группы $> \text{C}=\text{O}$ с максимумом пика 1739 см^{-1} , полосу колебаний ν_a простой эфирной связи ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) в области 1060 см^{-1} .

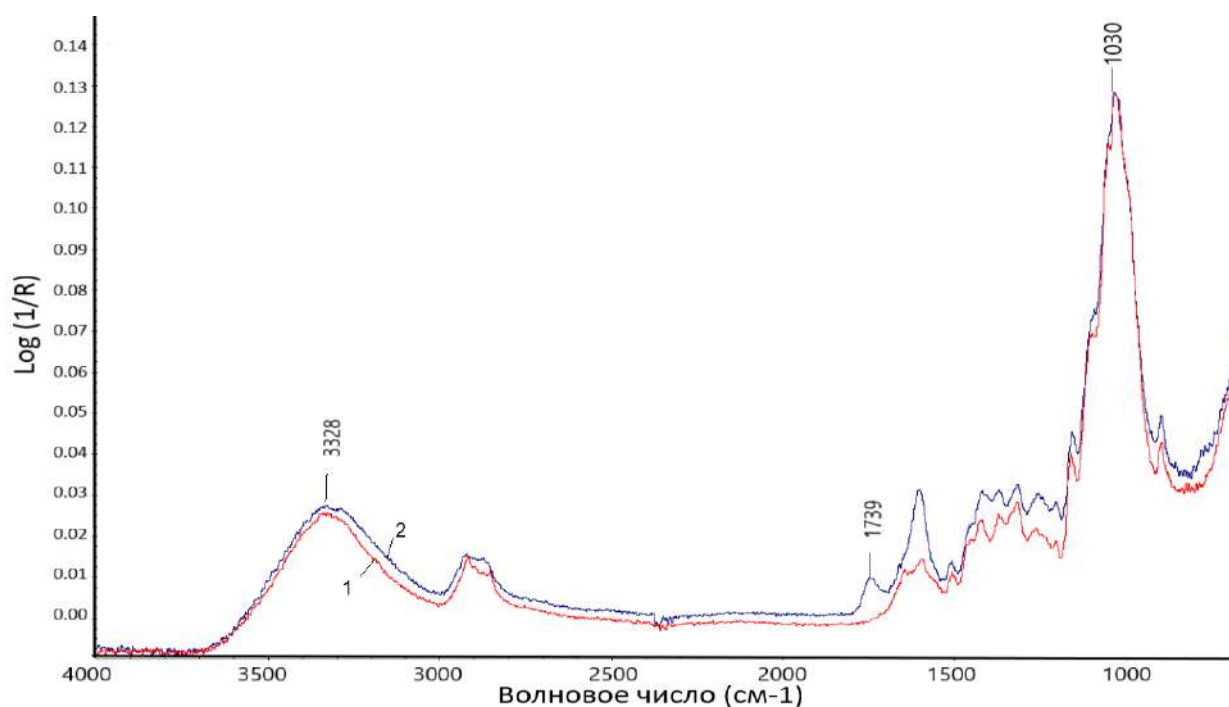


Рис. 1. ИК спектры: 1- порошковая лигноцеллюлоза из соломы овса (ПЦ-Ов), 2 - карбоксилированный продукт (КМЦ-Ов).

Количество карбоксильных групп в синтезированном продукте КМЦ-Ов определяли методом титриметрического анализа по методике [17]. Полученные данные показали, что степень карбоксилирования возрастает при увеличении мощности МВИ (табл. 2).

Таблица 2

Условия реакции карбоксилирования лигноцеллюлозы из порошка овса (ПЦ-Ов) и результаты определения количества карбоксильных групп в КМЦ-Ов

| Мощность МВИ,Вт | Время облучения, сек | | Количество С(О)ОН групп, мг-экв |
|--------------------|----------------------|-----------|------------------------------------|
| | I стадия | II стадия | |
| – | – | – | 6±1 |
| 210 | 30 | 30 | 30±1 |
| 210 | 60 | 60 | 28±1 |
| 210 | 90 | 90 | 28±1 |
| 350 | 30 | 30 | 26±1 |
| 350 | 60 | 60 | 29±1 |
| 350 | 90 | 90 | 32±1 |
| 350 | 120 | 120 | 32±1 |

Для испытаний в составе набухающих резин использован КМЦ-Ов, полученный при МВИ-облучении мощностью 350 Вт в течение 90 сек. Для сравнения использовали промышленный продукт NaКМЦ, а также немодифицированную порошковую целлюлозу из соломы овса ПЦ-Ов. Соотношение БРС:ВНН составляло 1:1 по массе.

Вулканизацию резин на основе БНК, согласно литературным данным, проводят при температурах 150–170 °С. На основе анализа реограмм вулканизации (табл. 3) определили оптимальное время вулканизации при 160 °С, которое составило 30 мин.

Таблица 3

Параметры реометрических кривых вулканизации резиновых смесей («Monsanto 100S», 160 °С, соотношение БРС:ВНН=1:1, по массе)

| Показатель | Набухающий наполнитель | | | | | |
|-------------------|------------------------|-------|-------|--------|-----------------------|------------------------|
| | – | NaКМЦ | ПЦ-Ов | КМЦ-Ов | NaКМЦ+ ПЦ-Ов (1:1) | NaКМЦ+ КМЦ-Ов (1:1) |
| $M_{мин}$, дН·м | 16 | 16 | 20 | 24 | 18 | 25 |
| $M_{макс}$, дН·м | 29 | 40 | 47 | 53 | 42 | 54 |
| t_s , мин | 2,3 | 1,5 | 2,0 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| $t_{(90)}$, мин | 24,8 | 25,6 | 22,3 | 27,8 | 27,6 | 26,8 |

Как и предполагалось, введение NaКМЦ привело к резкому снижению условной прочности при растяжении резины (f_p) по сравнению с контрольным образцом без ВНН (табл. 4). Использование карбоксилированного ПЦ-Ов позволило повысить f_p на 14 %, тогда как при замене NaКМЦ на ПЦ-Ов f_p возрастала в 2 раза. Однако резины, в состав которых вводился ПЦ-Ов, обладали низкими значениями относительного удлинения при разрыве. Важным свойством резин, используемых в пакерном оборудовании, является устойчивость к углеводородам и водным средам. В связи с этим определены прочностные характеристики резин после выдерживания их в нефти и пластовой воде при комнатной температуре в течение 72 час. Условная прочность при растяжении образцов после выдержки в нефти и пластовой воде существенно не изменились, несмотря на то, что резины в данных средах набухали.

Таблица 4

Результаты физико-механических испытаний вулканизатов

| Показатель | Водонабухающий наполнитель | | | | | |
|---|----------------------------|-------|-------|--------|--------------|----------------|
| | – (контр.) | NaКМЦ | ПЦ-Ов | КМЦ-Ов | NaКМЦ+ ПЦ-Ов | NaКМЦ + КМЦ-Ов |
| f_p , МПа | 14,8 | 3,4 | 7,2 | 3,9 | 4,8 | 4,3 |
| ε , % | 440 | 340 | 40 | 350 | 90 | 300 |
| После выдерживания в нефти (72 часа) | | | | | | |
| f_p , МПа | – | 3,5 | 6,2 | 3,5 | 4,1 | 4,1 |
| После выдерживания в пластовой воде (72 часа) | | | | | | |
| f_p , МПа | – | 3,4 | 6,1 | 3,6 | 4,1 | 4,2 |

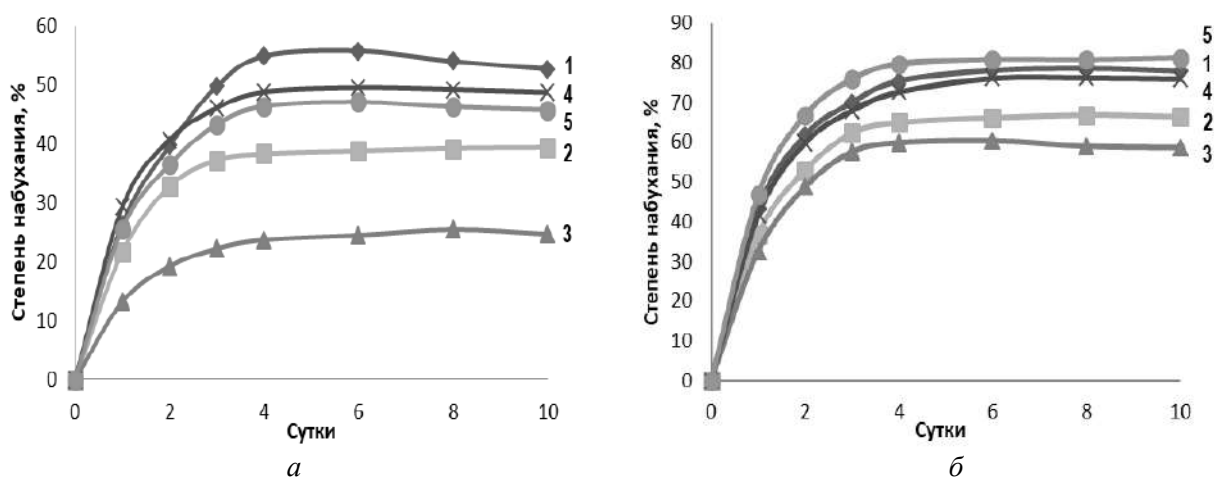


Рис. 2. Влияние состава водонабухающего наполнителя на степень набухания резин:
1 – Na-КМЦ; 2 – NaКМЦ+ПЦ-Ов; 3 – ПЦ-Ов; 4 – NaКМЦ+КМЦ-Ов;
5 – КМЦ-Ов. Среда: а – пластовая вода, б – 10 %-ый водный раствор NaOH

Наибольшей способностью к набуханию в пластовой воде обладал образец, содержащий NaКМЦ (58 %) (рис. 2а). Сравнимую степень набухания имели резины, содержащие карбоксилированную лигноцеллюлозу КМЦ-Ов (46 %) и композицию КМЦ-Ов с NaКМЦ (55 %). Аналогичные зависимости наблюдали при набухании резин в модельной системе, представляющей собой 10%-ный раствор NaOH (рис. 2б).

Выводы

Проведена реакция карбоксилирования порошковой лигноцеллюлозы из соломы овса с использованием для активации процесса микроволнового излучения. Получены продукты с содержанием карбоксильных групп от 24 до 32 мг-экв. Карбоксилированный продукт использован в качестве гидронабухающего наполнителя в составе стандартной резины на основе каучука БНКС-28 АМН. В качестве наполнителей сравнения использована натрий-карбоксиметилцеллюлоза. Показано, что карбоксилирование порошковой лигноцеллюлозы из соломы овса позволяет повысить степень набухания резины в водных растворах различной минерализации. Достаточно высокая степень набухания резин и повышение прочностных характеристик резин отмечены при использовании композиции набухающих наполнителей, состоящей из натрий-карбоксиметилцеллюлозы и частично карбоксилированной лигноцеллюлозы из соломы овса.

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации программы проекта ПИШ «ПромХимТех» «Передовые технологии получения эластомеров» с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы ФГБОУ ВО «КНИТУ». Образец порошка овса предоставлен м.н.с. кафедры ТППКМ ФГБОУ ВО «КНИТУ» Момзяковой К.А.

Библиография

1. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы: в 3 т. М.: Экология, 1994. Т. 3. 466 с.
2. Жалина В.А., Родин С.В. Кинетика щелочной делигнификации стеблей хлопчатника // Бумажная промышленность. 1990. № 5. С. 41–45.
3. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дриккер Б.Н., Сиваков В.П., Косачева А.М. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 165–168.
4. Осовская И.И., Добош А.Ю. Гидрофильные свойства природных полимеров: учебное пособие. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. 80 с.
5. Ахмедзянова Д.М. Разработка водо- и нефтенабухающих термопластичных вулканизатов с регулируемым временем набухания: дис... канд. техн. наук. Казань: КНИТУ, 2018. 109 с.
6. Ефимов К.В., Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Влияние гидросорбционных полимеров на свойства водонабухающей резины // Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 64, № 10. С. 90–93.
7. Сигунова А.А. Разработка рецептуры водонабухающей резины для пакерного оборудования // Neftegaz.RU. 2023. № 3. С. 68–71.

8. Целых Е.П., Третьякова Н.А. Влияние наполнителей различной активности на водонабухание резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // *Каучук и резина*. 2022. Т. 81, № 3. С. 134–137.
9. Черезова Е.Н., Карасева Ю.С., Галиханов М.Ф. Влияние натрий-карбоксиметилцеллюлозы на свойства высоконаполненных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2021. № 3. С. 33–37.
10. Новаков И.А., Ваниев М.А., Лопатина С.С., Нилидин Д.А., Сычев Н.В., Савченко Я.Ю. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78, № 4. С. 228–237.
11. Патент РФ № 2715543. Водонабухающая эластомерная композиция для изготовления уплотнительных элементов пакерного оборудования / Лопатина С.С., Ваниев М.А., Сычев Н.В., Савченко Я.Ю., Брук А.Д., Новаков И.А. Опубл. 28.02.2020.
12. Черезова Е.Н., Карасева Ю.С., Аль-Базили Н.М.Х., Момзякова К.А. Влияние добавок целлюлозы травянистых растений на комплекс свойств резин серной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука // *Вестник Технологического университета*. 2020. Т. 23, № 10. С. 30-33.
13. Черезова Е.Н., Карасева Ю.С., Абдельрахим А.Х.С.М., Момзякова К.А. Использование порошковой целлюлозы из соломы овса в составе ограниченно набухающих резин для уплотнительных элементов // *Каучук и резина*. 2020. Т. 79, № 2. С. 72–77.
14. Момзякова К. С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т., Дебердеев Р.Я., Ибрагимов А.В. Экструзионная технология получения порошков целлюлозы различного происхождения // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX)*. 2019. № 1-2. С. 79–81.
15. Маркин В.И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 159 с.
16. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Захарова В.В. Исследование реакции карбоксиметилирования древесины осины методом полного факторного эксперимента // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 1998. Т. 41, № 5. С. 108–111.
17. Борисова Т. Ф., Миляев Ю. Ф. Определение карбоксильных групп в отбеленной целлюлозе // *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки*. 2014. № 1-2. С. 58–65.