

С. И. Сандалов, М. С. Резников, Н. Ф. Ушмарин,
Н. И. Кольцов

РАЗРАБОТКА ТЕРМОАГРЕССИВОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ ДЛЯ ПАКЕРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ключевые слова: бутадиен-нитрильный каучук, термоагрессивостойкая резина, пакерующие элементы.

Разработана термоагрессивостойкая резина на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 АМН для пакерующих элементов с применением вулканизующих агентов, соагентов вулканизации, технологических добавок, пластификаторов и антиоксидантов.

Keywords: butadiene-nitrile rubber, thermo and aggressive resistance rubber, packer elements.

The thermo and aggressive resistance rubber on the base butadiene-nitrile rubber BNKS AMS-40 for packer elements with using of vulcanizing agents, co-agents of vulcanization, processing aids, plasticizers and antioxidants was developed.

Введение

В нефте- и газодобывающей отраслях промышленности резино-технические изделия (РТИ) эксплуатируются в самых разнообразных условиях. Поэтому к резинам, используемым в производстве эластичных элементов для пакерно-якорного оборудования, предъявляются повышенные требования по термо- и агрессивностойкости. Кроме того, в связи с переходом на новую технологию глубокого и сверхглубокого бурения возникла необходимость в резинах, стойких к действию сероводорода, высокосернистой нефти, ингибиторов коррозии, кислоты, щелочей при повышенных температурах (более 100°C). Поскольку пакерующие элементы работают в условиях длительно приложенной статической нагрузки (до 70 МПа), от них требуются высокие упруго-прочностные свойства и хорошее сопротивление к тепловому старению. Она должна обладать комплексом эксплуатационных свойств, например, высокой прочностью при повышенной температуре (температуростойкостью), хорошим сопротивлением раздиру, устойчивостью к усадке и восстанавливаемостью геометрических размеров после снятия статической нагрузки для облегчения съёма резиновых элементов с насадки пакера или якоря. В работах [1, 2] исследовалась возможность разработки термоагрессивостойких резин на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (ГБНК). Однако пакеры, изготовленные на основе ГБНК, дороги. На практике широко используются резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК). Известно [3], что энергия активации термоструктурирования БНК растёт по мере увеличения содержания нитрила акриловой кислоты и составляет 92, 125 и 160 кДж/моль для БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 соответственно. Поэтому для разработки термоагрессивостойкой резины целесообразно использовать БНКС-40 [4]. С другой стороны основные свойства пакерующих элементов обеспечиваются не только типом базового каучука, но и составом (рецептурой) резин. Этот факт подтверждён авторами работы [5] при разработке резиновых элементов для обеспечения

длительной и надёжной службы нефтегазового оборудования. В связи с этим нами была изучена возможность разработки термоагрессивостойкой резины на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-40 АМН для пакерующих элементов с подбором вулканизующих агентов, соагентов вулканизации, технологических добавок (ТД), пластификаторов и антиоксидантов (АО).

Результаты и их обсуждение

Поскольку, с точки зрения термостабильности, вулканизация с использованием перекисей, когда образуются С-С связи, является предпочтительней серной (энергия связи С-С - 328 кДж, С-S - 264 кДж, S-S - 196 кДж) [6], в качестве вулканизующих агентов были использованы перекиси ведущих зарубежных и отечественных фирм: Perkadox BC-FF; Perkadox 14-40; Peroximom F-40; Новоперокс ПБ-40. Результаты исследования влияния вулканизующих агентов различных производителей на свойства резиновых смесей и вулканизатов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние вулканизующих агентов на пласто-эластические и физико-механические свойства резины

Показатели	Варианты (мас. ч.)			
	Perkadox BC-FF (3)	Perkadox 14-40 (4)	Peroxi-mom F-40 (4)	Новоперокс ПБ-40 (4)
1	2	3	4	5
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C				
M _{тпк} , ед.	91	93	93	90
M _{уни}				
M _{мин} , ед.	68	66	64	68
t ₅ , мин.	6,5	10,75	6	5,5
t ₃₅ , мин.	9,5	21	9,45	8
Реометрические свойства резиновой смеси при 170°C				
t ₅ , с.	120	180	145	178
t ₉₀ , с.	234	255	200	248

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
Свойства резины (170°Сх20 мин.)				
f_{100} , МПа	18,4	16,6	17,6	16,9
f_p , МПа	20,6	18,7	21,4	18,5
ε_p , %	150	180	180	160
H, ед. Шор А	88	86	88	85
B, кН/м	54	48	57	40
ОДС, (125°Сх24 час.), %	14,9	17,6	11,8	18,6
Изменение свойств резины после старения на воздухе (125°Сх24 час.)				
Δf_p , %	+4,0	+7,3	+4,4	+11,2
$\Delta \varepsilon_p$, %	-30,9	-44,6	-24,6	-40,0
ΔH , межд. ед.	+3	+7	+2	+7
Изменение свойств резины после выдержки в СЖР-3 (125°Сх24 час.)				
Δf_p , %	-15,3	-20,4	-10,1	-21,1
$\Delta \varepsilon_p$, %	-33,1	-40,2	-24,6	-39,9
ΔH , межд. ед.	-3	-4	-3	-5
Δm , %	+11,8	+16,6	+10,4	+14,7

Из данных табл. 1 следует, что показатели вязкости при 120°С (M_{max} и M_{min}) не зависят от применяемой марки перекисей. Однако марка перекиси влияет на вулканизационные характеристики. Это, по-видимому, связано с содержанием основного вещества в составе перекисей и особенностями их производства. Вулканизаты, полученные с применением Perkadox BC-FF и Peroximon F-40, характеризуются лучшими упруго-прочностными свойствами. Эти же вулканизующие агенты эффективны для сохранения прочностных характеристик вулканизатов (Δf_p , $\Delta \varepsilon_p$) после воздействия агрессивных сред (воздух, СЖР-3) при повышенных температурах. Для дальнейших исследований был выбран Perkadox BC-FF. Дозировка перекиси для сшивания БНК может варьироваться в пределах 3,00 - 5,00 мас. ч. на 100,00 мас. ч. каучука и зависит от температуры и времени вулканизации резиновой смеси. Удовлетворительные физико-механические свойства вулканизатов могут быть получены при низком уровне дозировки перекиси, но один из важнейших показателей - ОДС для пакерующих элементов улучшается только с увеличением количества перекиси. Также высокая дозировка перекиси необходима для компенсации ингибирующего действия АО и других веществ, поглощающих свободные радикалы. Отрицательное влияние этих ингредиентов может быть частично скомпенсировано применением соагентов вулканизации [7]. Соагенты вулканизации

являются реакционно-способными соединениями, которые улучшают эффективность сшивки каучука перекисями за счёт способности подавлять нежелательные побочные реакции перекисей с окси-радикалами каучука, а также предотвращать реакции диспропорционирования и разветвления полимерной цепи. В зависимости от химической природы соагенты вулканизации вступают в реакции присоединения к двойным связям или элиминирования водорода в полимерной цепи. В комбинации с Perkadox BC-FF были изучены соагенты вулканизации различной природы: триаллилцианурат (ТАЦ), триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ), *m*-фенилендималеинимид (Deltgran HVA 2 70GE) и смола СФП-012А, которая также повышает термостойкость резин [8]. Влияние этих ингредиентов на свойства исследуемой резины в определённом соотношении приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Влияние соагентов вулканизации на пласто-эластические и физико-механические свойства резины

Показатели	Варианты (мас. ч.)			
	ТАЦ	ТАИЦ	HVA2 70GE	СФ-12А
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°С				
M_{max} , ед. Муни	93	91	87	88
M_{min} , ед. Муни	66	64	65	66
t_5 , мин.	4,75	5,25	5,50	10,00
t_{35} , мин.	8,5	10,0	12,0	16,5
Реометрические свойства резиновой смеси при 170°С				
t_s , с.	90	ПО	80	120
t_{90} , с.	200	240	210	220
Свойства резины (170°Сх20 мин.)				
f_{100} , МПа	20,9	18,4	22,2	18,5
f_p , МПа	22,6	23,1	25,6	24,1
ε_p , %	150	150	180	200
H, ед. Шор А	90	92	95	87
B, кН/м	50	50	55	40
ОДС, (125°Сх24 час.), %	11,6	15,4	8,8	22,8
Изменение свойств резины после старения на воздухе (125°Сх24 час.)				
Δf_p , %	+3,6	+3,3	+11,8	+1,4
$\Delta \varepsilon_p$, %	-38,4	-36,6	-30,1	-46,7
ΔH , межд. ед.	+4	+4	+3	+4
Изменение свойств резины после выдержки в СЖР-3 (125°Сх24 час.)				
Δf_p , %	-16,7	-16,0	-13,2	-18,0
$\Delta \varepsilon_p$, %	-44,6	-44,4	-30,4	-44,9
ΔH , межд. ед.	-6	-6	-4	-5
Δm , %	+8,6	+8,0	+6,6	+11,1

Из табл. 2 видно, что введение совулканизующих агентов значительно улучшает прочностные показатели вулканизатов и снижает ОДС. Deltgran HVA 2 70GE способствует повышению твёрдости до требуемой величины, комплексно улучшает показатели термостойкости в агрессивных средах и значительно повышает сопротивляемость резины к изменению массы (Δm) в СЖР-3. По-видимому, это связано с изменением структуры вулканизационной сетки, характеризующейся качественно новыми свойствами. Дальнейшие исследования были проведены с использованием Deltgran HVA 2 70GE.

Известно, что для термостойких резин наиболее эффективно применение пластификаторов, которые при нагревании способны полимеризоваться. Одними из таких продуктов являются олигоэфиракрилаты (ОЭА) [9]. Поскольку резиновые уплотнительные элементы изготавливаются методом литья под давлением, резиновая смесь, используемая для этих целей должна иметь хорошие технологические свойства ($M_{\min}$ не более 75 ед. Муни, t_5 не менее 10 мин.). Использование ОЭА МГФ-9 и ТГМ-3 позволило снизить вязкость разрабатываемой резиновой смеси и сократить время заливки деталей на литьевом прессе с 40 до 28 сек. При этом удалось повысить упруго-прочностные свойства вулканизата и понизить его ОДС.

Для повышения твёрдости и прочности вулканизата в резиновую смесь вводили до 40% масс. усилителей — технические углероды Т 900 и N 220. С целью улучшения диспергации этих наполнителей в матрице каучука, использовали ТД Zincolet ВВ 222. Введение ТД в состав резиновой смеси позволило стабилизировать ее пласто-эластические свойства и физико-механические показатели вулканизата, снизить температуру смещения на вальцах, улучшить текучесть смеси при формовании изделий. Внешний вид деталей улучшился, такие дефекты как, втянутый литник, пузыри и подвулканизованная кромка были устранены.

В ходе эксплуатации пакерующих элементов происходит термическое старение резины, при котором наблюдается не деструкция, а сшивание, проявляющееся в потере их эластичности и охрупчивании. Причиной этому является наличие в БНКС более 10% винильных 1,2- звеньев, которые легко вступают в реакцию кросс-полимеризации — поперечного сшивания при повышенных температурах [10]. Термическое старение также ведёт к сравнительно быстрому накоплению остаточной деформации, искажению геометрических размеров и потере герметичности резиновых элементов. Для предотвращения этих процессов в резины вводятся АО. Известно, что АО снижают эффективность пероксидов в процессе вулканизации. В связи с тем, что АО аминного типа оказывают наименьшее влияние на вулканизационный процесс, их применение предпочтительнее, по сравнению с АО фенольного типа. Правильный подбор и определение оптимальной дозировки АО для конкретной резины

являются сложной технологической задачей. Одним из показателей характеризующих меру устойчивости вулканизатов к пластической деформации в сжатом состоянии является ОДС. Непрореагировавший пероксид приводит к увеличению усадки резины, так как он продолжает реагировать с каучуком, в то время как пакерующий элемент находится в сжатом состоянии и при высокой температуре. Образующиеся при этом новые связи препятствуют возврату резинового элемента в исходное состояние. Устойчивость к деформации вулканизатов при повышенных температурах напрямую зависит от степени вулканизации, количества пероксида, правильно подобранного АО, а также их оптимальной дозировки. В составе разрабатываемой резины нами были исследованы АО: Диафен ФП в комбинации с Ацетонанилом Н, Irganox 1010, Naugard 445 и Новантокс 8 ПФДА. Результаты изучения влияния различных АО на свойства резины приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Влияние антиоксидантов на пласто-эластические и физико-механические свойства резины

Показатели	Варианты (мас. ч.)			
	Диафен ФП (2,00) + Ацетон- анил (1,00)	Irganox 1010 (3,00)	Nau- gard 445 (3,00)	Нован- токс 8 ПФДА (3,00)
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C				
$M_{\text{тж}}$, ед. Муни	91	89	90	88
$M_{\min}$, ед. Муни	64	66	66	62
t_5 , мин.	7,25	8,5	8	6,25
t_{35} , мин.	10,75	12	11,5	8,75
Свойства резины (170°Cx20мин.)				
f_{100} , МПа	18,6	20,8	23,7	21,9
f_p , МПа	22,1	23,6	23,7	23,0
ϵ_p , %	150	110	100	110
H, ед. Шор А	88	91	93	89
B, кН/м	45	50	54	51
ОДС, (125°Cx24 час.), %	16,4	11,1	10,1	8,8
Изменение свойств резины после старения на воздухе (125°Cx24 час.)				
Δf_p , %	+4,4	+6,8	+6,6	+2,2
$\Delta \epsilon_p$, %	-39,6	-31,8	-28,6	-37,7
ΔH , межд. ед.	+5	+4	+4	+5
Изменение свойств резины после выдержки в СЖР-3 (125°Cx24 час.)				
Δf_p , %	-17,4	-10,1	-8,4	-11,8
$\Delta \epsilon_p$, %	-50,0	-40,9	-35,2	-46,4
ΔH , межд. ед.	-4	-3	-3	-4
Δm , %	+13,8	+10,3	+9,4	+10,1
Изменение свойств резины после выдержки в СЖР-3 (125°Cx72 час.)				
Δf_p	-21,7	-15,1	-8,9	-15,3
$\Delta \epsilon_p$	-53,9	-42,2	-37,5	-46,9
ΔH , межд. ед.	-6	-4	-3	-4

Из табл. 3 следует, что лучшие результаты по сохранению прочностных свойств вулканизатов после воздействия СЖР-3 при 125°С в течение 72 часов характерны для резины, содержащей до 3,00 мас. ч. Naugard 445. Хотя ранее [11, 12] было показано, что Новантокс 8ПФДА и его порошковые формы улучшают теплостойкость вулканизатов, однако полученные результаты свидетельствуют, что по ингибирующим свойствам в агрессивной среде они уступают Naugard 445. Однако Новантокс 8 ПФДА более эффективно влияет на усадку резины и ОДС для варианта резины с Новантоксом 8 ПФДА наименьший среди изученных АО.

Таким образом, для пакерующих элементов разработана новая термостойкая резина повышенной твёрдости с высокими прочностными свойствами и сопротивлением термическому старению в агрессивной среде, благодаря чему были значительно улучшены герметизирующие свойства и увеличен температурный предел работоспособности пакерующих элементов с 100 до 125°С. Основные характеристики резины на основе БНКС-40АМН, содержащей Perkadox BC-FF, Deltgran HVA 2 70GE, Naugard 445, Zincolet BB 222, ОЭА и другие ингредиенты в определённом соотношении, приведены на рис. 1.

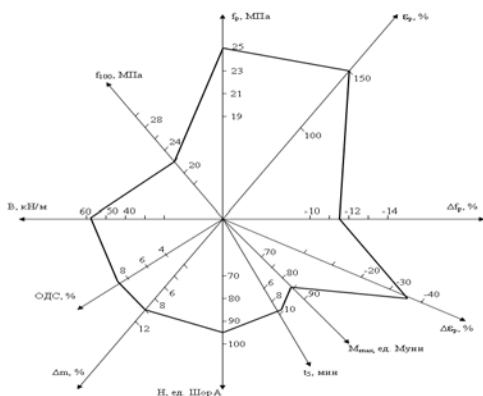


Рис. 1 - Пласто-эластические и физико-механические показатели резиновой смеси на основе БНКС-40АМН (Δf_p , $\Delta \epsilon_p$, Δm после выдержки резины в СЖР-3 (125°Сх24 час.))

Пакерующие элементы, изготовленные из такой резины, меньше разрушаются лепестковым устройством пакерно-якорного оборудования и эксплуатируются более длительное время в термоагрессивных средах. Проведённые испытания на герметизирующую способность пакерующих резиновых элементов на стендах, имитирующих пакер, показали, что они отвечают требованиям [13] и выдерживают герметичность 15 минут при

давлении 70 МПа и температуре до 100°С. Таким образом, за счет использования вулканизирующих агентов, соагентов вулканизации, технологических добавок, пластификаторов и антиоксидантов разработана термоагрессивостойкая резина на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 АМН.

Основные условные обозначения

$M_{\max}$ и $M_{\min}$ – максимальная и минимальная вязкости (крутящие моменты) при 120°С;
 t_5 – время начала подвулканизации при 120°С;
 t_{35} – время оптимума вулканизации при 120°С;
 t_5 – времена начала вулканизации при 170°С;
 t_{90} – времена оптимума вулканизации при 170°С;
 f_p – предел прочности при растяжении;
 f_{100} – напряжение при 100% удлинении;
 ϵ_p – относительное удлинение при разрыве;
 m – масса;
 H – твёрдость;
 B – сопротивление раздиру;
ОДС – относительная остаточная деформация сжатия;
 Δf_p , $\Delta \epsilon_p$, ΔH , Δm – изменение показателя, равное отношению разности между его значениями после и до старения в определённой среде к исходному значению.

Литература

1. Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронк, *Каучук и резина*, 1, 4-7 (2007).
2. С.И. Сандалов, О.И. Феофанова, М.С. Резников, Н.Ф. Ушмарин, Д.О. Гнездилов, Н.И. Кольцов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 17, 3, 108-110 (2014).
3. А.А. Соколовский, Э.В. Вайнштейн, Е.М. Ухова, А.С. Кузьминский, *Тематический обзор*. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1998. 85 с.
4. Ю.В. Васильева, Н.Ф. Ушмарин, А.И. Хасанов, Н.И. Кольцов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 16, 18, 154-157 (2013).
5. И.С. Пятов, С.В. Тихонова, Т.В. Бычкова, Ю.А. Максимова, А.И. Салимон, Стойкость эластомерных изделий нефтегазового оборудования к взрывной декомпрессии. *Сфера Нефтегаза*. 2005. № 2.
6. Бюллетень ORC-101 G. Техническая информация.
7. Ф.А. Махлис, Д.Л. Федюкин, Терминологический справочник по резине. М., Химия, 1989. 400 с.
8. Л.В. Никандрова, И.А. Ланда, З.А. Ковачева, Н.Г. Колядина, *Пром. СК, шин и РТИ*, 11, 29-31 (1989).
9. Р.Ш. Френкель, В.И. Панченко, *Тематический обзор*. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 52 с.
10. С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, В.Г. Фроликова, Н.Ф. Ушмарин, Л.Ф. Манаева, *Мир шин*, 9, 19-24 (2008).
11. С.М. Кавун, Ю.В. Винокуров, А.А. Соколовский, *Каучук и резина*, 5, 12-18 (2009).
12. С.И. Сандалов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов, *Каучук и резина*, 3, 32-36 (2010).
13. ТУ 253910-003-20666528-2009 «Элементы уплотнительные пакеров для эксплуатации, исследования и ремонта скважин».