

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 термической 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 вулканизирующих 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 вулканизирующих агентов были использованы перекиси ведущих зарубежных и отечественных фирм: Perkadox BC-FF; Perkadox 14-40; Peroximom F-40; Новоперокс ПБ-40. Результаты исследования влияния вулканизирующих агентов различных производителей на свойства резиновых смесей и вулканизаторов приведены в табл. 1. Таблица 1 - Влияние вулканизирующих агентов на пласто-эластические и

физико-механические свойства резины Показатели Варианты (мас. ч.) Perkadox BC-FF (3) Perkadox 14-40 (4) Peroxi-mon F-40 (4) Ново-перокс ПБ-40 (4) 1 2 3 4 5
 Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C Mmax, ед. Муни 91 93 93 90 Mmin, ед. Муни 68 66 64 68 t5, мин. 6,5 10,75 6 5,5 t35, мин. 9,5 21 9,45 8
 Реометрические свойства резиновой смеси при 170°C ts, с. 120 180 145 178 t90, с. 234 255 200 248 Окончание табл. 1 1 2 3 4 5 Свойства резины (170°Cx20 мин.)
 f100, МПа 18,4 16,6 17,6 16,9 fp, МПа 20,6 18,7 21,4 18,5 εp, % 150 180 180 160 Н, ед. Шор А 88 86 88 85 В, кН/м 54 48 57 40 ОДС, (125°Cx24 час.), % 14,9 17,6 11,8 18,6
 Изменение свойств резины после старения на воздухе (125°Cx24 час.) Δfp, % +4,0 +7,3 +4,4 + 11,2 Δεp, % -30,9 -44,6 -24,6 -40,0 ΔН, межд. ед. +3 +7 +2 +7
 Изменение свойств резины после выдержки в СЖР-3 (125°Cx24 час.) Δfp, % -15,3 -20,4 -10,1 -21,1 Δεp, % -33,1 -40,2 -24,6 -39,9 ΔН, 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°C (Mmax и Mmin) 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 Peroximон F-40, характеризуются лучшими упруго-прочностными свойствами. Эти же вулканизирующие агенты эффективны для сохранения прочностных характеристик вулканизатов (Δfp, Δεp) 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), м-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°C						
Mmax, ед. Муни	93	91	87	88		
Mmin, ед. Муни	66	64	65			
t5, мин.	4,75	5,25	5,50	10,00		
t35, мин.	8,5	10,0	12,0	16,5		
Реометрические свойства резиновой смеси при 170°C						
ts, с.	90	ПО	80	120	t90, с.	200
	240	210	220			
Свойства резины (170°Cx20 мин.)						
f100, МПа	20,9	18,4	22,2	18,5	fp, МПа	22,6
	23,1	25,6	24,1			
εp, %	150	150	180	200	H, ед.	Шор А
	90	92	95	87	В, кН/м	50
	50	50	55	40	ОДС, (125°Cx24 час.), %	11,6
	15,4	8,8	22,8			
Изменение свойств резины после старения на воздухе (125°Cx24 час.)						
Δfp, %	+3,6	+3,3	+11,8	+1,4	Δεp, %	-38,4
	-36,6	-30,1	-46,7			
ΔH, межд. ед.	+4	+4	+3	+4	Изменение свойств резины после выдержки в СЖР-3 (125°Cx24 час.)	
Δfp, %	-16,7	-16,0	-13,2	-18,0	Δεp, %	-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 совулканизирующих 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 (Mmin не более 75 ед. Муни, t5 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 BV 222. Введение ТД в состав резиновой смеси позволило стабилизировать ее пласто-эластические свойства и физико-механические показатели вулканизата, снизить температуру смешения 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)	Irganox1010 (3,00)	Naugard 445 (3,00)	Нован-токс 8 ПФДА (3,00)
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C					
Mmax, ед. Муни	91 89 90 88	91	89	90	88
Mmin, ед. Муни	64 66 66 62	64	66	66	62
t5, мин.	7,25 8,5 8 6,25	7,25	8,5	8	6,25
t35, мин.	10,75 12 11,5 8,75	10,75	12	11,5	8,75
Свойства резины (170°Cx20мин.)					
f100, МПа	18,6 20,8 23,7 21,9	18,6	20,8	23,7	21,9
fr, МПа	22,1 23,6 23,7 23,0	22,1	23,6	23,7	23,0
ер, %	150 110 100 110	150	110	100	110
Н, ед. Шор А	88 91 93 89	88	91	93	89
В, кН/м	45 50 54 51	45	50	54	51
ОДС, (125°Cx24 час.), %	16,4 11,1 10,1 8,8	16,4	11,1	10,1	8,8
Изменение свойств резины после старения на воздухе (125°Cx24 час.)					
Δfr, %	+4,4 +6,8 +6,6 +2,2	+4,4	+6,8	+6,6	+2,2
Δер, %	-39,6 -31,8 -28,6 -37,7	-39,6	-31,8	-28,6	-37,7
ΔН, межд. ед.	+5 +4 +4 +5	+5	+4	+4	+5
Изменение свойств резины после выдержки в СЖР-3 (125°Cx24 час.)					
Δfr, %	-17,4 -10,1 -8,4 -11,8	-17,4	-10,1	-8,4	-11,8
Δер, %	-50,0 -40,9 -35,2 -46,4	-50,0	-40,9	-35,2	-46,4
ΔН, межд. ед.	-4 -3 -3 -4	-4	-3	-3	-4
Δm, %	+ 13,8 + 10,3 + 9,4 + 10,1	+ 13,8	+ 10,3	+ 9,4	+ 10,1
Изменение свойств резины после выдержки в СЖР-3 (125°Cx72 час.)					
Δfr	-21,7 -15,1 -8,9 -15,3	-21,7	-15,1	-8,9	-15,3
Δер	-53,9 -42,2 -37,5 -46,9	-53,9	-42,2	-37,5	-46,9
ΔН, межд. ед.	- 6 -4 -3 -4	- 6	-4	-3	-4

Из табл. 3 следует, что лучшие результаты по сохранению прочностных свойств вулканизатов после воздействия СЖР-3 при 125°C 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°C. 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°Cx24 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°C. 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°C; t_5 - время начала подвулканизации при 120°C; t_{35} - время оптимума вулканизации при 120°C; t_s - времена начала вулканизации при 170°C; t_{90} - времена оптимума вулканизации при 170°C; f_p - предел прочности при растяжении; f_{100} - напряжение при 100% удлинении; ϵ_r - 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.