

С. И. Сандалов, О. Н. Феофанова, М. С. Резников,  
Н. Ф. Ушмарин, Д. О. Гнездилов, Н. И. Кольцов

## РАЗРАБОТКА ТЕРМОАГРЕССИВОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

*Ключевые слова: бутадиен-нитрильные каучуки, резиновая смесь, вулканизаты, сопротивление резины к агрессивным средам при высоких температурах.*

*Исследована термоагрессивостойкость резины на основе комбинаций гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков Therban 3406, Zetpol 2000L и бутадиен-нитрильного каучука БНКС-40 АМН. Показана возможность повышения стойкости резины к действию агрессивных сред при высоких температурах за счет корректировки ее состава.*

*Keywords: nitrile butadiene rubbers, rubber mixture, vulcanizates, resistance of rubber to aggressive environments at high temperatures.*

*The thermo and aggressive resistance of rubber on the base of combinations hydrogenated butadiene-nitrile rubber Therban 3406, Zetpol 2000L and butadiene-nitrile rubber BNKS-40AMN was investigated. The possibility of increasing the resistance of rubber to aggressive environments at high temperatures by adjusting of its composition was shown.*

### Введение

К резинотехническим изделиям (РТИ), работающим в скважинах нефтегазодобывающих установок, предъявляются повышенные требования [1, 2]. В связи с переходом на новую технологию глубокого и сверхглубокого бурения возникает необходимость разработки резин, стойких к действию агрессивных сред ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , высокосернистая нефть, газоконденсат, многофазный флюид «нефть-газ-вода», метан, ингибиторы коррозии) при повышенных температурах (не менее  $150^{\circ}C$ ) [2, 3]. В настоящее время РТИ, способные работать в таких условиях, готовятся на основе резиновых смесей, содержащих гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки (ГБНК), характеризующихся незначительным содержанием остаточных двойных связей (не более 1%) [4, 5]. Эластичные РТИ из этих резиновых смесей предназначены для работы в составе пакерно-якорного оборудования [3, 6]. Пакеры должны герметично разобщать интервалы ствола обсадной колонны и защищать ее от динамического воздействия рабочей среды в процессе проведения различных технологических операций при температурах до  $150^{\circ}C$ . Однако пакеры, изготовленные только на основе ГБНК, дороги. Поэтому представляется важным разработка термоагрессивостойких резин на основе комбинаций ГБНК с более дешевыми бутадиен-нитрильными каучуками (БНК) [6, 7]. В связи с этим в данной работе исследована возможность разработки термоагрессивостойкой резины на основе комбинаций наиболее термостойких ГБНК марок Therban 3406, Zetpol 2000L и БНК марки БНКС-40 АМН.

### Экспериментальная часть

В состав базового варианта 1 исследуемой резиновой смеси входили следующие ингредиенты: каучуки Therban 3406 или Zetpol 2000L и БНКС-40

АМН, вулканизирующий агент Новоперокс БП-40, соагент вулканизации Дельтогран ТАС-70 GR (триаллицианурат), противостарители Эвернокс 10 GF (эфир 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита) и Изонил ПФДА (парафенилендиамин), активаторы вулканизации Магнезия жженая и Белила цинковые, диспергатор наполнителей Стеарин, мягчитель Шинопласт, наполнители Технические углероды N 220 и П 514, Олигоэфиракрилаты МГФ-9 ( $\alpha, \omega$ -диметакрилат(бистриэтиленгликольфталат)) и ТГМ-3 (три(оксиэтилен)- $\alpha, \omega$ -диметакрилат), пластификаторы дибутилсебацинат и полиметилсилоксановая жидкость ПМС-200. Содержание каучуков Therban 3406 и БНКС-40 АМН составляло 90 и 10 мас. ч. Во втором варианте резиновой смеси Therban 3406 заменили на Zetpol 2000L. В третьем варианте, содержание каучука Therban 3406 уменьшили до 85 мас. ч., за счет увеличения БНКС-40 АМН до 15 мас. ч. При этом, кроме перечисленных в первом варианте ингредиентов, в третий вариант резиновой смеси дополнительно вводили Тиокол НВБ-2, противостарители Эвернокс 10 GF и Изонил ПФДА соответственно заменили на Агидол-2 и Ацетонанил Н. Перечисленные варианты резиновой смеси готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 при одинаковой загрузке, температурных режимах и цикле смешения. Для них исследовались пластическо-эластические свойства (вязкость и склонность к преждевременной вулканизации) на ротационном дисковом вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» при  $120^{\circ}C$  по ГОСТ 10722-76. Затем полученные смеси вулканизовали при температуре  $150^{\circ}C$  и давлении 7,4 МПа в течение 30 мин в двухэтажном электрообогреваемом прессе ВП-400-2Э. По стандартным методикам для полученных вулканизатов определялись: физико-механические свойства (ГОСТ 270-75); сопротивление раздиру (ГОСТ 262-79); относительная остаточная деформация после сжатия (ГОСТ 9.024-74);

твёрдость по ШОРу А (ГОСТ 263-75) и ИСО (ГОСТ 20403-75); эластичность по отскоку (ГОСТ 27110-86), стойкость к термическому старению (ГОСТ 9.029-74) и действию агрессивных сред (ГОСТ 9.030-74).

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты исследования пласто-эластических свойств различных вариантов резиновой смеси, а также физико-механических и эксплуатационных показателей вулканизатов на их основе.

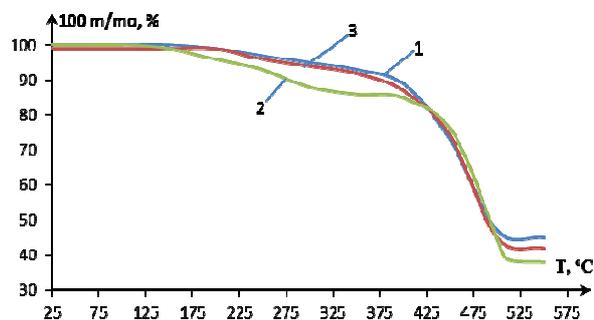
**Таблица 1 – Свойства резиновой смеси и вулканизатов на ее основе**

Свойства	Варианты			
	НТД	1	2	3
Пласто-эластические свойства резиновой смеси при 120°C				
M <sub>max</sub> , ед. Муни	-	50,0	56,0	58,0
M <sub>min</sub> , ед. Муни	-	34,5	33,0	37,5
t <sub>5</sub> , мин.	-	11,0	9,0	5,20
t <sub>35</sub> , мин.	-	55,30	50,15	28,5
Свойства вулканизатов (150°Cx20 мин.)				
f <sub>p</sub> , МПа	≥ 150	155	162	168
ε <sub>p</sub> , %	≥ 200	370	360	290
H, ед. Шор А	70±5	67	70	73
H, межд. ед.	70±5	70	69	74
B, кН/м	-	66	62	64
S, %	-	30	30	32
ОДС, % (150°Cx24 ч.)	н/б 20	19,3	18,4	16,2
Δm (70:30, изооктан-толуол), % (23°Cx24 ч.)	н/б 15	11,7	12,6	6,3
Δm (СЖР-3), % (150°Cx24 ч.)	н/б 10	9,8	8,4	5,9
Изменения свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 (150°Cx24 ч.)				
Δf <sub>p</sub> , %	-	+38,5	+14,8	+17,5
Δε <sub>p</sub> , %	-	+11,1	+21,4	+4,3
Изменения свойств вулканизатов после старения на воздухе (150°Cx24 ч.)				
Δf <sub>p</sub> , %	-	+27,7	+24,6	+13,8
Δε <sub>p</sub> , %	-	-21,7	-17,4	-15,7

Из данных табл. 1 следует, что для третьего варианта резиновой смеси, в котором увеличили содержание БНКС-40 АМН до 15 мас. ч. и использовали Тиокол НВБ-2, Агидол-2 и Ацетонанил Н, показатели максимальной и минимальной вязкостей больше, чем для остальных вариантов, а времена начала и окончания подвулканизации практически вдвое меньше по

сравнению с первым вариантом резиновой смеси. Это, по-видимому, связано с наличием в Тиоколе НВБ-2, соединений серы, повышающих скорость вулканизации [8]. Величины предела прочности и относительного удлинения при разрыве для вулканизатов всех вариантов резиновой смеси соответствуют требованиям нормативно-технической документации (НТД). Показатели твердости по Шору А и ИСО для всех вариантов резиновой смеси также соответствуют требованиям НТД. Соппротивление раздиру и эластичность по отскоку имеют близкие значения для вулканизатов всех вариантов резиновой смеси, тогда как величина ОДС уменьшается при переходе от вулканизата первого к вулканизату третьего варианта резиновой смеси, что является очень важным для пакерующих элементов. Данные по изменению массы вулканизатов в смеси изооктан-толуол и в СЖР-3 показывают, что наименьшие значения Δm после выдержки вулканизатов в обеих средах наблюдаются для вулканизата 3-его варианта. Это свидетельствует о повышенной стойкости резины к действию агрессивных сред. По изменению упруго-эластических свойств после суточной выдержки при температуре 150°C в СЖР-3 и на воздухе вулканизат третьего варианта характеризуется повышенной стойкостью к действию агрессивных сред. Из полученных экспериментальных данных следует, что лучшим по физико-механическим свойствам и стойкости к действию агрессивных сред является 3 вариант резины. Это, по-видимому, связано с образованием более равномерной и плотной вулканизационной сетки для вулканизата третьего варианта резиновой смеси.

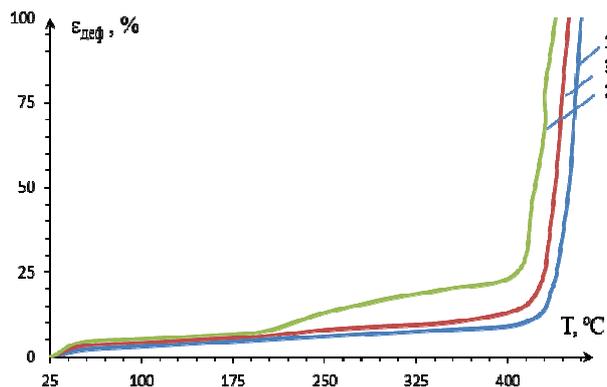
Исследуемые варианты резиновой смеси также изучались методом термогравиметрии (ТГА) на приборе Perkin Elmer STA6000, а вулканизаты на их основе исследовались термомеханическим методом (ТМА) на приборе УИП-70 в интервале температур от 25 до 550°C. В результате были получены зависимости потери массы резиновой смеси и деформации при сжатии от температуры, приведенные на рис. 1 и 2.



**Рис. 1 - Термограммы ТГА различных вариантов резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов)**

Как видно из рис. 1, до температуры 180°C все три температурные зависимости m/m<sub>0</sub>(T) практически совпадают. При этом в интервале температур 120-180°C происходит вулканизация резиновой смеси.

При повышении температуры свыше 200°C за счет начавшегося процесса термодеструкции наблюдается резкое падение массы образца второго варианта резиновой смеси, тогда как массы образцов первого и третьего вариантов резиновой смеси уменьшаются в меньшей мере. Причем, потеря начальной массы на 10% для второго варианта резиновой смеси происходит при достижении температуры 280°C, а для первого и третьего вариантов резиновой смеси - при температурах около 390°C. При температурах 420-430°C для всех исследованных вариантов резиновой смеси наблюдается интенсивная деструкция образовавшихся из них вулканизатов.



**Рис. 2 - Термомеханические кривые вулканизатов различных вариантов резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов)**

Данные рис. 2, на котором приведены термомеханические кривые, также указывают на деструкцию вулканизатов на их основе при 280°C для второго варианта резиновой смеси и около 420°C для первого и третьего вариантов резиновой смеси. Таким образом, резина, содержащая комбинацию каучука Therban 3406 с БНКС-40 АМН, характеризуется повышенной термостойкостью, чем резина, содержащая комбинацию каучука Zetrol 2000L и БНКС-40 АМН. Причем небольшое увеличение содержания БНКС-40 АМН за счет уменьшения Therban 3406 и корректировка состава резиновой смеси (дополнительно вводили Тиокол НВБ-2, а противостарители Эвернокс 10 GF и Изонил ПФДА заменили на Агидол-2 и Ацетонанил Н) позволили получить также термостойкую резину. Следовательно, результаты проведенных исследований методами ТГА и ТМА показывают возможность регулирования термостойкости резины при корректировке ее состава и наибольшую термостойкость 3 варианта резины.

Таким образом, за счет использования комбинаций каучуков Therban 3406 и БНКС-40 АМН с применением различных ингредиентов разработана резина с улучшенными пластическими, физико-механическими свойствами и стойкостью к действию агрессивных сред и высоких температур.

### Основные условные обозначения

- $M_{\max}/M_{\min}$  – максимальная и минимальная вязкости (крутящие моменты) при 120°C;
- $t_5$  – время начала подвулканизации при 120°C;
- $t_{35}$  – время конца подвулканизации (выхода на оптимум вулканизации) при 120°C;
- $f_p$  – предел прочности при растяжении;
- $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве;
- $m$  – масса;
- $H$  – твёрдость;
- $B$  – сопротивление раздиру;
- $S$  – эластичность по отскоку;
- ОДС – относительная остаточная деформация сжатия;
- $\Delta f_p, \Delta \epsilon_p, \Delta m$  – изменение показателя, равное отношению разности между его значениями после и до старения в определённой среде к исходному значению;
- $100 \cdot m/m_0$  – относительная потеря массы;
- $\epsilon_{\text{деф}}$  – относительная остаточная деформация сжатия.

### Литература

1. Ю.А. Михайлин, *Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов*. Санкт-Петербург, Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
2. Дж. Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич, *Каучук и резина. Наука и технологии*. Долгопрудный, Изд. Дом Интеллект, 2011. 768 с.
3. С.И. Сандалов, Н.Ф. Ушмарин, Н.И. Кольцов, *Юбилейная научная школа-конференция «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений»: сборник материалов*. Казань, изд-во КНИТУ, 35-37 (2013).
4. Ю.С. Ковшов, В.В. Моисеев, Т.П. Жарких, И.П. Зорников, *Каучук и резина*, 6, 28-33 (1990).
5. Ю.В. Коровина, Е.И. Щербина, Р.М. Долинская, М.Е. Лейзеронк, *Каучук и резина*, 1, 4-7 (2007).
6. Н.И. Кольцов, Н.Ф. Ушмарин, С.А. Иссакова, С.С. Виногорова, Н.А. Чернова, С.М. Верхунов, Н.Н. Петрова, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 15, 2, 41-44 (2012).
7. Ю.В. Васильева, Н.Ф. Ушмарин, А.И. Хасанов, Н.И. Кольцов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 16, 18, 154-157 (2013).
8. *Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучуки и ингредиенты* / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М., ООО «Изд. Центр «Техинформ» МАИ», 2012. 744 с.

© С. И. Сандалов – нач. производства РТИ ОАО «ЧПО им. В.И. Чапаева», sandalov-1963@yandex.ru; О. Н. Феофанова – маг. каф. физической химии и ВМС ЧувГУ, feofanova\_olga@rambler.ru; М. С. Резников – канд. техн. наук, генеральный директор ОАО «ЧПО им. В.И. Чапаева»; Н. Ф. Ушмарин – канд. техн. наук, нач. ТО по РТИ ОАО «ЧПО им. В.И. Чапаева»; Д. О. Гнездилов – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, 9minut@mail.ru; Н. И. Кольцов – д-р хим. наук, проф. каф. физической химии и ВМС ЧувГУ, koltsovni@mail.ru.