

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 $1500C$) [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 $1500C$. 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 (триаллилцианурат), 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 (α, ω - диметакрилат(бистриэтиленгликольфталат)) и ТГМ-3 (три(оксиэтилен)- α, ω -диметакрилат), пластификаторы дибутилсебацат 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 пласто-эластические

свойства (вязкость и склонность к преждевременной вулканизации) на ротационном дисковом вискозиметре Муни фирмы «Монсанто» при 120оС по ГОСТ 10722-76. Затем полученные смеси вулканизовали при температуре 150оС 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°С | | | | |
| M_{max} , ед. Муни | | 50,0 | 34,5 | 11,0 |
| M_{min} , ед. Муни | | 55,30 | 56,0 | 33,0 |
| t_5 , мин. | | 9,0 | 50,15 | 58,0 |
| t_{35} , мин. | | 37,5 | 5,20 | 28,5 |
| Свойства вулканизатов (150°Сх20 мин.) | | | | |
| f_r , МПа | ≥ 150 | 155 | 162 | 168 |
| ϵ_r , % | ≥ 200 | 370 | 360 | 290 |
| N , ед. Шор А | 70 ± 5 | 67 | 70 | 73 |
| межд. ед. | 70 ± 5 | 70 | 69 | 74 |
| B , кН/м | | 66 | 62 | 64 |
| S , % | 30 | 30 | 32 | |
| ОДС, % (150°Сх24 ч.) | n/6 | 20 | 19,3 | 18,4 |
| Δm (70:30, изооктан-толуол), % (23°Сх24 ч.) | n/6 | 15 | 11,7 | 12,6 |
| Δm (СЖР-3), % (150°Сх24 ч.) | n/6 | 10 | 9,8 | 8,4 |
| Изменения свойств вулканизатов после воздействия СЖР-1 (150°Сх24 ч.) | | | | |
| Δf_r , % | - | 38,5 | +11,1 | +14,8 |
| $\Delta \epsilon_r$, % | - | +21,4 | +17,5 | +4,3 |
| Изменения свойств вулканизатов после старения на воздухе (150°Сх24 ч.) | | | | |
| Δf_r , % | - | +27,7 | -21,7 | +24,6 |
| $\Delta \epsilon_r$, % | - | -17,4 | +13,8 | -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. Сопротивление 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 пакерирующих 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 $m/m_0(T)$ 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 Zetpol 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 пласто-эластическими, 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; ϵ_r - относительное удлинение при разрыве; m -масса; H - твёрдость; B - сопротивление раздиру; S - эластичность по отскоку; ОДС - относительная остаточная деформация сжатия; Δf_p , $\Delta \epsilon_r$, Δm - 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; $\epsilon_{деф.}$ - относительная остаточная деформация сжатия.