

Получение резин, стойких к взрывной декомпрессии, с использованием углерода детонационного синтеза

© Л.А. Акопян, М.Н. Злотников, Б.В. Румянцев*, Н.Л. Абрамова, М.В. Зобина, Т.Л. Мордвинцева

ОАО „Научно-исследовательский институт резиновых покрытий и изделий“, Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Исследована возможность получения резин, стойких к взрывной декомпрессии, на основе гидрированного бутадисен-нитрильного каучука „Тербан“ с использованием комбинации технического углерода детонационного синтеза УДС-с (от 0.14 до 27.10 wt.%) и наполнителей с разной дисперсностью и анизотричностью. Влияние УДС-с проявляется в α -процессах релаксации, связанных с сегментальной подвижностью, и в медленных физических λ -процессах релаксации упорядоченных микроблоков. Применение УДС-с в комбинации с наполнителями различного состава и структуры позволило разработать новый класс материалов, сохраняющих высокоэластические свойства и одновременно стойкость к взрывной декомпрессии.

Получение резин и резинотехнических изделий, стойких к взрывной декомпрессии (ВД), в оборудовании нефтегазовой промышленности является одной из сложных задач современного материаловедения [1–4]. Механическое поведение резин в различных условиях эксплуатации, включая воздействие ВД, определяется их релаксационными свойствами [5,6]. Методами релаксационной спектроскопии обнаружено [7] влияние наполнителей разной природы и дисперсности на медленные физические λ -процессы релаксации, обусловленные подвижностью различного типа физических узлов. Для получения принципиально новых материалов используются ультрадисперсные наполнители — наночастицы [8], в частности технический углерод детонационного синтеза (УДС-с), состоящий из мельчайших частиц углерода и графитизированного алмаза размером 4–6 nm с удельной геометрической поверхностью 173–440 m²/g.

В настоящей работе исследовались композиты на основе каучуков и наполнителей разной природы, дисперсности и анизотричности (табл. 1–3). Свойства резин оценивались по изменению физико-механических и релаксационных характеристик, а также по стойкости к ВД.

Релаксационные свойства исследовались следующим образом:

— по температурным зависимостям тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$, полученным на маятниковом эластомере при частоте ~ 40 Hz в интервале температур от -100 до $+200^\circ\text{C}$ (измерения проводились в ФГУП „Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева“, в лаборатории С.К. Курлянда);

— по релаксации напряжения σ/σ_0 при одноосном сжатии, где σ_0 и σ — соответственно начальное (через 5 min) и текущее напряжения при температуре $23 \pm 3^\circ\text{C}$;

— по модулю упругости E и коэффициенту усиления $K_E = E/E_0$, где E и E_0 — модули упругости наполненной и ненаполненной резин соответственно [9].

Физико-механические свойства оценивались по отношению A_p/A_{p0} , где A_p и A_{p0} — удельные энергии раз-

рушения (площадь под кривой усилие — деформация) наполненной и ненаполненной резин соответственно.

Для оценки стойкости к ВД резины выдерживались в углекислом газе в следующем режиме: давление 5.8 МПа, температура $23 \pm 3^\circ\text{C}$, скорость сброса давления 0.35 МПа/s. Стойкость к ВД оценивалась по внешнему виду, по изменению массы Δm , объема ΔV образца и отношению $\Delta m/\Delta V$ после воздействия ВД (табл. 3).

Введение малых концентраций УДС-с (от 0.14 до 1.67 wt.%) в серийные резины на основе полимеров разной природы с модулем упругости E в пределах 2.5–8.0 МПа (табл. 1) существенно увеличивает сопротивление раздиру и истиранию большинства исследованных резин, что связано с ускорением медленных физических λ -процессов релаксации [10]. В высокомодульных ($E \geq 13$ МПа) резинах на основе каучука „Тербан“ (табл. 2) с ростом концентрации УДС-с от 0.26 до 27.10 wt.% также увеличивается сопротивление раздиру и соответственно ускоряются λ -процессы релаксации, уменьшается время достижения величины отношения $\sigma/\sigma_0 = 0.85$. При концентрации УДС-с 27.10 wt.% резко возрастает удельная энергия разрушения A_p . Это обусловлено развитой поверхностью УДС-с и объясняется образованием разветвленной сетки физических связей за счет адсорбционного взаимодействия полимера с функциональными группами на поверхности наполнителя.

При ВД увеличивается объем резины [4,11], что является следствием работы, совершаемой сорбированным газом после резкого сброса давления в адиабатическом процессе. При этом возникает трехмерное напряженное состояние резины [6]. За изменение массы (весовое газонабухание) отвечают сорбционные свойства, за изменение объема — сорбционные и упругопрочностные свойства, которые зависят от релаксационных характеристик и определяют удельную энергию разрушения резин. Последняя поглощает энергию газа при расширении [9]. Резины, стойкие к ВД, должны удовлетворять комплексу противоречивых требований и характеризоваться низкой сорбционной способностью, достаточно высокими значениями эластичности, прочности и модуля упругости,

Таблица 1. Влияние малых концентраций УДС-с на свойства серийных резин

Номер резины	Тип полимера, марка технического углерода (содержание, wt.%)	Содержание УДС-с, wt.%	Изменение параметров после введения УДС-с, %			
			Условная прочность при растяжении	Относительное удлинение при разрыве	Сопротивление раздиру	Сопротивление истиранию
1	СКН-18 (49.68) П-234 (28.31)	0.14	21	< 10	36	48
2	СКН-18с (37.03) П-803 (48.15)	0.24	< 10	< 10	31	54
3	СКИ-3 (55.63) П-234 (10.28)	0.28	14	22	< 10	< 10
		1.67	< 10	24	28	< 10
4	СКН-26АСМ (28.35) СКН-40АСМ (12.15) П-514 (6.32) П-702 (10.73)	0.26	< 10	< 10	29	35
		0.21	< 10	< 10	68	33
		0.38	< 10	< 10	34	38
		0.58	< 10	< 10	28	35

Таблица 2. Влияние концентрации УДС-с на свойства наполненных резин на основе каучука „Тербан“

Номер резины	Содержание УДС-с, wt.%	Изменение параметров (по сравнению с ненаполненной резиной № 12), %				t, h	$K_E = E/E_0$	A_p/A_{p0}
		Условная прочность при растяжении	Относительное удлинение при разрыве	Твердость	Сопротивление раздиру			
12	—	1	1	1	1	~ 1920	1	1
15	—	87	-33	50	460	6	3.4	3.0
7	0.26	56	-19	38	330	8	2.2	2.8
8	0.53	57	-19	41	350	6	2.7	3.5
9	9.50	56	-31	45	550	5	3.5	2.8
10	17.30	50	-40	53	670	4	3.8	2.4
11	27.10	57	-52	53	780	2	3.9	4.9

Примечание. t — время достижения величины отношения $\sigma/\sigma_0 = 0.85$ при $T = 23 \pm 3^\circ\text{C}$.

Таблица 3. Взаимосвязь релаксационных характеристик и стойкости к ВД резин на основе каучука „Тербан“

Номер резины	Содержание наполнителей разной природы, wt.%	α -переход			Стойкость к ВД		t, h	$B, \text{N/m}$
		$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\text{tg } \delta$	Визуальная оценка	$\Delta m/\Delta V, 10^2 \text{ g/cm}^3$		
12	—	28	-10	1.35	Много пузырей	0.4	~ 1920	10
13	44.6	27	-10	0.82	Один пузырь	10	7	47
15	43.9	25	-5	0.75	В норме	80	6	56
14	44.2	22	-5	0.65	» »	20	5	67
11	40.6, в том числе 27.1 УДС-с	7	3	0.50	» »	22	2	88

Примечание. ΔT — ширина температурной области, $\text{tg } \delta = 0.5$. t — то же, что в табл. 2.

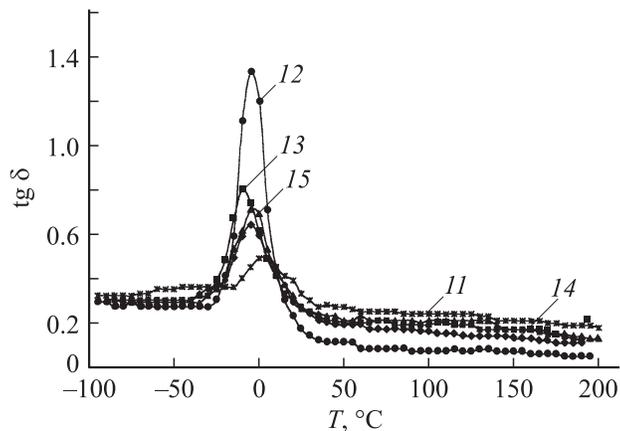


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ для различных резин. Числа около кривых соответствуют номерам резины (см. табл. 3).

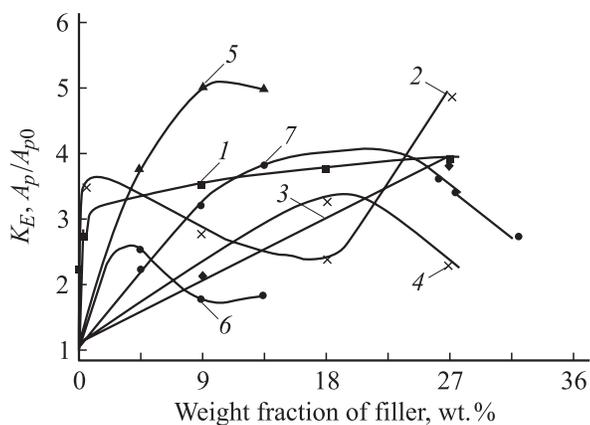


Рис. 2. Зависимости коэффициента усиления K_E (1, 3, 5) и энергии разрушения A_p/A_{p0} (2, 4, 6) от концентрации наполнителей. 1, 2 — УДС-с, 3–6 — наполнители разной дисперсности и анизотричности. 7 — данные для A_p/A_{p0} [9].

стойкостью к сопутствующим в нефтедобыче средам и т.д. Основой для разработки таких резин служил гидрированный бутадиен-нитрильный каучук „Тербан“ при использовании комбинации УДС-с и наполнителей разной природы, дисперсности и анизотричности.

Из табл. 3 и рис. 1 видно, что у резин № 15, 14 и 11, стойких к ВД, в области α -перехода (механическое стеклование) высота пика ниже, а температурная область уже по сравнению с резинами, не стойкими к ВД. При этом происходит уменьшение так называемого свободного объема полимера, увеличение упорядоченности полимерных цепей [8,12], что приводит к замедлению сегментальной подвижности. Смещение α -перехода в область более высоких температур в свою очередь должно привести к снижению сорбции газа [11]. Предложено использовать параметр $\Delta m/\Delta V$ (табл. 3) для оценки стойкости к разрушению при воздействии ВД не только на поверхности, но и в объеме резины. Этот

параметр характеризует соотношение между сорбцией газа и изменением упруго-прочностных свойств резин при расширении газа. С повышением стойкости резин к ВД увеличиваются $\Delta m/\Delta V$ и сопротивление раздиру, уменьшается время достижения величины $\sigma/\sigma_0 = 0.85$.

Для наполнителей различной природы и анизотричности с ростом концентрации наблюдается непрерывное увеличение K_E (рис. 2). Зависимость A_p/A_{p0} от концентрации наполнителя, как и в [9], имеет вид кривой с максимумом. Наиболее существенное увеличение $A_p/A_{p0} \sim$ в 4.9 раза, K_E в 3.5 раза наблюдается при содержании УДС-с ~ 27.1 wt.%.

В результате проведенных исследований разработан класс высокоэластичных материалов, стойких к ВД, которые содержат УДС-с в комбинации с другими наполнителями.

Список литературы

- [1] G.J. Morgan. Proc II Int. Conf. on Oilfield Engineering with Polymers. London (1998). P. 159.
- [2] S. Zakaria, B.Y. Bricoe. Chem. Technol. 8, 492 (1990).
- [3] A.A. Gent. Rubber Chem. Technol. 63, 3, 49 (1990).
- [4] И.А. Кузнецова, Т.С. Кленова, С.А. Алмаев. Сб. науч. тр. „Тепло- и агрессивостойкие резины и резинотехнические изделия.“М. (1979). С. 86.
- [5] Г.М. Бартенев. Структура и релаксационные свойства эластомеров. Химия, М. (1979). 288 с.
- [6] Ю.С. Зуев. Каучук и резина 4, 36 (2000).
- [7] Л.А. Акопян, Э.В. Гронская, М.В. Зобина, Б.Х. Аврущенко, Г.М. Бартенев. Высокомолекуляр. соединения А 27, 2, 399 (1985).
- [8] Ю.Г. Яновский, Ю.А. Гамлицкий, В.Э. Згаевский, Ю.П. Басс. Каучук и резина 5, 20 (2002).
- [9] L.A. Peters, J.C. Vიც. Proc. Int. Conf. on Rubber Division American Chemical Society. Dallas (1988). P. 813.
- [10] Л.А. Акопян, М.В. Зобина, Б.Х. Аврущенко, А.И. Бердников, Г.Р. Хачатрян. Трение и износ 5, 1, 81 (1984).
- [11] Е.П. Стогова. Автореф. канд. дис. М. (1987). 23 с.
- [12] Е.А. Сидорович, А.Л. Акопян. Каучук и резина 3, 17 (2000).