

УДК 678.7

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-70-73

*Г. В. Коробейников, Е. С. Бочкарев, С. С. Смирнова, М. А. Ваниев, И. А. Новаков***ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ НАБУХАЮЩИХ РЕЗИН
ОТ ТИПА ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ ГРУППЫ ПРИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОМ СТАРЕНИИ*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: georgii_kor@vstu.ru

В работе представлен результат оценки влияния температуры на физико-механические свойства водонабухающих резин на основе бутадиен-нитрильного каучука и Na-карбоксиметилцеллюлозы, предназначенных для изготовления манжет пакерного оборудования. Исследование выявило, что температурный фактор для водонабухающих резин оказывает большее влияние на параметр относительного удлинения при разрыве, чем на прочность материала. Отмечено, что применение эффективной вулканизирующей системы в рецептуре позволяет добиться лучшего сохранения свойств после старения.

Ключевые слова: эластомерные материалы, пакерное оборудование, вулканизирующие системы, натрий-карбоксиметилцеллюлоза, термоокислительное старение

Современное состояние рынка манжет для водонабухающих пакеров демонстрирует стабильный рост, обусловленный расширением предъявляемых требований к таким изделиям, а также постоянным совершенствованием технологий производства [1; 2]. Производители манжет предлагают довольно широкий выбор материалов, что обычно позволяет подобрать оптимальное решение для конкретных эксплуатационных условий. Также важно отметить, что повышенный интерес к труднодоступным залежам углеводородного сырья стимулирует спрос на новые разработки в этой области [3–5]. При этом существует проблема сохранения свойств эластомеров в процессе контакта резин с пластовыми флюидами при высоких значениях давления и температуры [6].

Ранее были проведены исследования влияния параметров пространственной сетки эластомера, за счет варьирования вулканизирующих систем, на эксплуатационные свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука [7; 8], а также на набухающую способность и сохранение физико-механических и динамических свойств в процессе экспозиции в воде при комнатной температуре [9; 10]. В связи с тем, что при использовании водонабухающих манжет в скважинах с высокой температурой пластовых флюидов изделие подвергается воздействию нескольких негативных факторов одновременно необходимо изучить влияние температурного фактора на данный тип материалов.

Исследование термоокислительного старения таких эластомерных материалов важно для надежности работы пакерных устройств на большой глубине при разработке труднодоступного углеводородного сырья. Таким образом, цель данной работы заключается в оценке влияния параметров сетки водонабухающих резин на изменение физико-механических характеристик эластомеров при термоокислительном старении.

Объектами исследования являлись резины на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АН и наиболее распространенного водонабухающего реагента (ВНР) Na-карбоксиметилцеллюлозы в соотношении 1:1 из расчета на 100 масс. ч. каучука. Помимо этого, в рецептуру маточной смеси входили стеариновая кислота, оксид цинка и активный наполнитель технический углерод марки ТУ П234.

Рецептуры отличались типом вулканизирующей системы и были поделены на три группы. Первая группа – стандартная вулканизирующая система (СВС) на основе серы и ускорителя N-циклогексилбензотиазосульфенамида-2 (сульфенамид Ц) в соотношении 0,67 с изменяющимся количеством вводимой в смесь системы. Вторая группа – СВС того же состава с варьированием соотношения компонентов (1:3, 1:2 и 1:1). Третья группа – несколько рецептов с использованием эффективной вулканизирующей системы (ЭВС), которая состоит из сульфенамида Ц, тетраметилтиурамдисульфида (тиу-

© Коробейников Г. В., Бочкарев Е. С., Смирнова С. С., Ваниев М. А., Новаков. И. А., 2025.

При проведении исследований использовано оборудование Центра коллективного пользования ВолгГТУ «Физико-химические методы анализа»

* Исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ в рамках научного проекта № 7/638-24.

рам Д) и 4,4'-дитиодиморфолина (ДТДМ). Применение данных вулканизирующих систем позволяет варьировать параметры вулканизационной сетки, такие как сульфидность и химическая плотность сшивок. Использование СВС пред-

полагает образование преимущественно полисульфидных поперечных связей, а ЭВС – моно- и дисульфидных межмакромолекулярных связей. Рецептуры исследованных резин приведены в таблице.

Рецептуры резиновых смесей

Ингредиент	Шифр рецептур									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Содержание, масс. ч.									
Маточная смесь	246									
Сера	1,5	3	4,5	6	6	2	–	–	–	–
Сульфенамид Ц	1	2	3	4	2	2	1,5	0,5	1	1,5
Тиурам Д	–	–	–	–	–	–	3	1	2	3
ДТДМ	–	–	–	–	–	–	–	0,67	1,33	2

Маточную смесь изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 150/150 с последовательным вводом всех ингредиентов. ВНР перед введением измельчали в мельнице тонкого помола с водяным охлаждением RT-UF-26W до размера около 70 мкм. Вулканизацию образцов проводили в гидравлическом прессе по оптимальному режиму, выявленному с помощью реометра MDR 3000 Professional в соответствии с ГОСТ Р 54547-2011.

Термоокислительное старение проводили в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.024-74, стандартные образцы резин подвергались воздействию высокой температуры (90 °С) в течение 21 суток. Физико-механические характеристики стандартных образцов резин определяли на разрывной машине Zwick 5,0 kN в соответствии с ГОСТ 270-75.

Результаты исследования отображены на рис. 1–3.

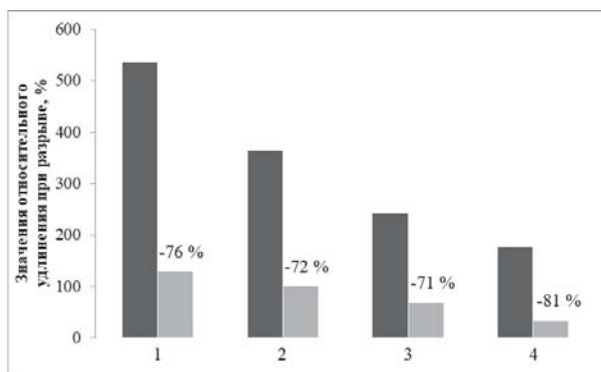
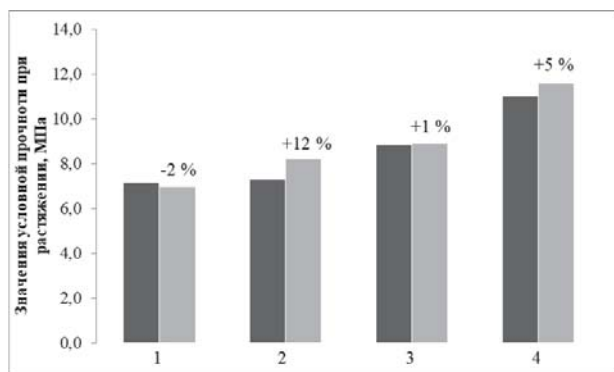


Рис. 1. Значения условной прочности и относительного удлинения резин под шифрами 1–4 до (темные столбцы) и после (светлые столбцы) термоокислительного старения

Из гистограмм на рис. 1 видно, что при использовании СВС с сохраняющимся соотношением серы к ускорителю (0,67) параметр условной прочности при растяжении после термоокислительного старения остается приблизительно на том же уровне. Однако значения относительного удлинения при разрыве из-за длительного воздействия повышенной температуры заметно снижаются. При этом увели-

чение количества вводимой в смесь вулканизирующей группы не оказывает существенного влияния.

Изменение относительного удлинения находится в пределах от -71 до -81 %.

Результаты испытаний для второй группы резин, в которых изменяется соотношение серы к ускорителю и, следовательно, снижается сульфидность сшивок, представлены на рис. 2.

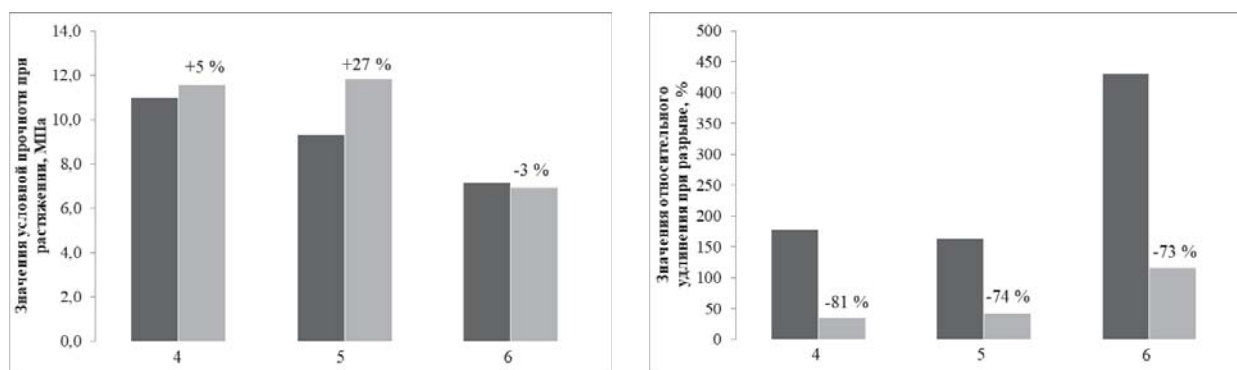


Рис. 2. Значения условной прочности и относительного удлинения резин под шифрами 4–6 до (темные столбцы) и после (светлые столбцы) термоокислительного старения

Для образцов 4–6 (соотношения сера-ускоритель: 0,33 – 0,67 – 1) изменение значений параметров физико-механических характеристик водонабухающих резин происходит аналогично эластомерам первой группы. Для обеих групп эластомеров природа вулканизирующей системы

влияет на их свойства больше, чем изменяемая структура сетки, имея в виду ее сульфидность. В результате термоокислительного старения падение прочности у образца 6, характеризующегося низким значением сульфидности, не наблюдается.

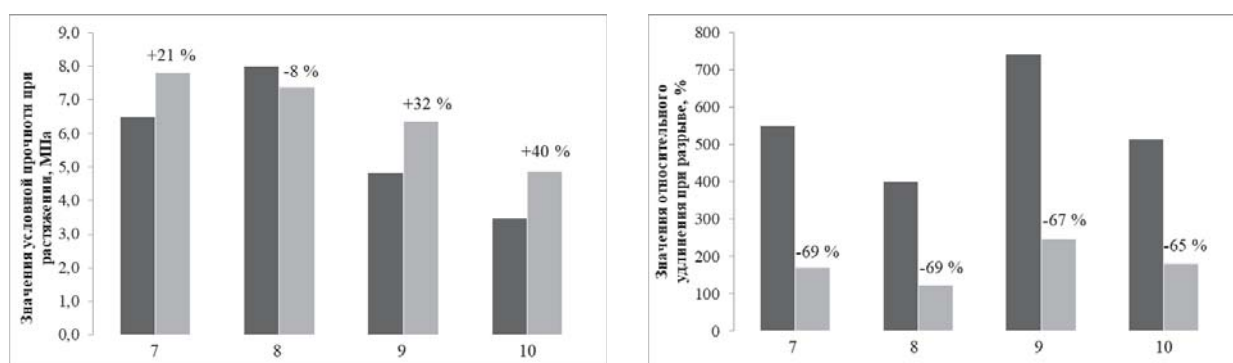


Рис. 3. Значения условной прочности и относительного удлинения резин под шифрами 7–10 до (темные столбцы) и после (светлые столбцы) термоокислительного старения

Эластомерные материалы, отличающиеся от описанных ранее химической плотностью сшивания (значения представлены в работе [9]) и вулканизированные с использованием ЭВС, изображены на рис. 3. При увеличении сшивания резин снижаются их прочностные характеристики (образцы 8, 9, 10), при этом отсутствие в составе вулканизирующей системы 4,4'-дитиодиморфолина несколько изменяет механизм старения резины (образец 7). В случае параметра относительного удлинения при разрыве данные резины характеризуются близкими показателями изменения (в процентном отношении) вне зависимости от степени сшивки.

В работе [9] было отмечено, что при набухании резин изменение прочности при растяжении составляло от 16 до 43 % в случае СВС и от 7 до 22 % в случае ЭВС соответственно. Сравнивая результаты двух экспериментов,

можно отметить, что фактор среды активации оказывает большее влияние на прочность эластомеров, чем на их эластичность. Вероятно, это связано с изменениями в структуре материала в процессе набухания.

Таким образом, разработка новых рецептов резин для набухающих манжет пакерного оборудования для условий эксплуатации, характеризующихся повышенной температурой, предполагает учитывать, что температура и среда активации оказывают влияние на разные параметры физико-механических характеристик с разным вкладом. В результате длительного воздействия высоких температур в воздушной среде, полученные материалы демонстрируют значительное изменение свойств, что в условиях скважины может привести к деформации набухшего изделия и, как следствие, нарушению герметизации межпластовых перетоков. При

этом образцы с применением эффективной вулканизирующей системы характеризуются лучшим сохранением механических свойств после термоокислительного старения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Новаков, И. А.* Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования / И. А. Новаков, М. А. Ваниев, С. С. Лопатина и др. // *Каучук и резина*. – 2019. – Т. 78. – № 4. – С. 228.
2. *Shmoncheva, Ye. Ye.* Overview of swellable packers / Ye. Ye. Shmoncheva, S. H. Novruzova, M. H. Aliyev // *Булатовские чтения*. – 2021. – V. 1. – P. 413.
3. *Тагиев, Ш.* Трудноизвлекаемые запасы нефти и проблемы их добычи: увеличение нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов нефти и проблема их добычи / Ш. Тагиев // *Мировая наука*. – 2023. – № 6 (75).
4. *Хисамов, Р.С.* Проблемы выработки трудноизвлекаемых запасов нефти на поздней стадии разработки и инновационные технологии их решения / Р. С. Хисамов // *Георесурсы*. – 2012. – № 3 (45).
5. *Серков, М. А.* Способы добычи трудноизвлекаемых запасов нефти / М. А. Серков // *Экономика и управление народным хозяйством*. – 2020. – № 5 (186). – С. 111–113.
6. *Лопатина, С. С.* Влияние температуры на водонабухание резин / С. С. Лопатина, М. А. Ваниев, Д. А. Нилидин и др. // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 4 (214) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 120.
7. *Бочкарев, Е. С.* Влияние типа вулканизирующей группы на свойства вулканизаторов на основе бутадиенитрильного каучука / Е. С. Бочкарев, Н. В. Сидоренко, Б. А. Буравов и др. // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 5 (228) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 113–118.
8. *Востриков, Д. С.* Исследование влияния эффективных вулканизирующих систем на свойства резин на основе бутадиен-нитрильного каучука / Д. С. Востриков, Е. С. Бочкарев, П. В. Димитров и др. // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 12 (235) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 126–131.
9. *Коробейников, Г. В.* Влияние типа вулканизирующей системы на свойства водонабухающих резин на основе БНКС-28АН / Г. В. Коробейников, М. А. Ваниев, Е. С. Бочкарев и др. // *Каучук и резина*. – 2024. – Т. 83, № 1. – С. 20–25.
10. *Коробейников, Г. В.* Влияние вулканизирующей группы на динамические характеристики водонабухающих

резин / Г. В. Коробейников, Е. С. Бочкарев, С. С. Смирнова и др. // *Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024»* (г. Москва, Россия, 1–3 июля 2024 г.) : сб. тез. / Отделение химии и наук о материалах РАН, Научный совет РАН по высокомолекулярным соединениям, МГУ им. М. В. Ломоносова. – [Москва], 2024. – С. 347.

REFERENCES

1. *Novakov I.A., Vaniev M.A., Lopatina S.S. i dr.* Sos-toyanie i tendencii razvitiya proizvodstva i primeneniya vodo- i neftenabuhayushchih elastomerov dlya pakernogo oborudovaniya // *Kauchuk i rezina*. – 2019. – T.78, № 4. – S. 228.
2. *Shmoncheva Ye.Ye., Novruzova S.H., Aliyev M.H.* Overview of swellable packers // *Bulatovskie chteniya*. 2021. V. 1. P. 413.
3. *Tagiev Sh.* Trudnoizvlekaemye zapasy nefiti i problemy ih dobychi: uvelechenie nefteotdachi trudnoizvlekaemyh zapasov nefiti i problema ih dobychi // *Mirovaya nauka*. – 2023. – № 6 (75).
4. *Hisamov R. S.* Problemy vyrabotki trudnoizvlekaemyh zapasov nefiti na pozdnej stadii razrabotki i innovacionnye tekhnologii ih resheniya // *Georesursy*. – 2012. – № 3 (45).
5. *Serkov M. A.* Sposoby dobychi trudnoizvlekaemyh zapasov nefiti // *Ekonomika i upravlenie narodnym hozyajstvom*. – 2020. – № 5 (186). – S. 111–113.
6. *Lopatina S. S., Vaniev M. A., Nilidin D. A. i dr.* Vliyanie temperatury na vodonabuhanie rezin // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. – 2018. – T. 214. – № 4. – S. 120.
7. *Bochkarev E. S., Sidorenko N. V., Buravov B. A. i dr.* Vliyanie tipa vulkanizuyushchej grupy na svojstva vulkanizatorov na osnove butadienitril'nogo kauchuka // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. – Volgograd, 2019. – № 5 (228) Maj. – S. 113–118.
8. *Vostrikov D. S., Bochkarev E. S., Dimitrov P. V. i dr.* Issledovanie vliyaniya effektivnyh vulkanizuyushchih sistem na svojstva rezin na osnove butadien-nitril'nogo kauchuka // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. – Volgograd, 2019. – № 12 (235) Dekabr'. – S. 126–131.
9. *Korobejnikov G. V., Vaniev M. A., Bochkaryov E. S. i dr.* Vliyanie tipa vulkanizuyushchej sistemy na svojstva vodonabuhayushchih rezin na osnove BNKS-28AN // *Kauchuk i rezina*. – 2024. – T. 83, № 1. – S. 20–25.
10. *Korobejnikov G. V., Bochkaryov E. S., Smirnova S. S. i dr.* Vliyanie vulkanizuyushchej grupy na dinamicheskie harakteristiki vodonabuhayushchih rezin // *Devyataya Vserossiyskaya Karginskaya konferenciya «Polimery – 2024»* (g. Moskva, Rossiya, 1–3 iyulya 2024 g.) : sb. tez. / Otdelenie himii i nauk o materialah RAN, Nauchnyj sovet RAN po vysokomolekulyarnym soedineniyam, MGU im. M. V. Lomonosova. – [Moskva], 2024. – S. 347.

G. V. Korobejnikov, E. S. Bochkarev, S. S. Smirnova, M. A. Vaniev, I. A. Novakov

ADDICTION OF STRENGTH PROPERTIES OF SWELLING RUBBERS ON THE TYPE OF VULCANIZING GROUP DURING THERMAL-OXIDATIVE AGING

Volgograd State Technical University

Abstract. The paper presents the results of assessing the effect of temperature on the physical and mechanical properties of water-swelling rubbers based on butadiene-nitrile rubber and sodium carboxymethyl cellulose, intended for the manufacture of packer equipment of oil and gas production. The study revealed that the contribution of the temperature factor to water-swelling rubbers is concentrated on the parameter of relative elongation at break much more strongly than on the strength of the material. It is noted that the use of an effective vulcanizing system in the formulation allows for the best preservation of properties after aging.

Keywords: elastomeric materials, packer equipment, vulcanizing systems, sodium carboxymethyl cellulose, thermal-oxidative aging