ЭЛАСТОМЕРЫ ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Дахно А.В.,

Смирнов Ю.П., кандидат технических наук,

Рыженко Е.В.,

Волжский научно-технический комплекс (филиал)

Волгоградского государственного технического университета,

Ваниев М.А., доктор технических наук, доцент,

Волгоградский государственный технический университет

Аннотация: *выполнены научно-исследовательские работы в области создания новых резин с улучшенными низкотемпературными, противопожарными свойствами, с высокой* стойкостью *к воздействию нефтепродуктов. Разработаны экспериментальные резиновые образцы на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков, и образцы на основе смесей пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков. Проведены физико-механические испытания по определению упруго-прочностных свойств резин, испытания по определению температуры стеклования методом дифференциальной сканирующей калориметрии и методом динамического механического анализа. Полученные данные показали, что в зависимости от типа каучука и других рецептурных факторов разработанные эластомерные материалы обладают температурой стеклования от минус 45℃ до минус 87℃. Проведены испытания по определению маслостойкости и степени набухания резин после экспозиции в масле технологическом марки СЖР-3 для образцов 1-4, и определение топливостойкости и степени набухания резин после экспозиции в авиационном керосине марки ТС-1 для образцов 5-8. Анализ полученных данных показал, что лучшими характеристиками по морозостойкости, обладают резиновые образцы на основе смесей пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков. Эластомеры по упруго-прочностным характеристикам и показателям твердости соответствуют требованиям, предъявляемым к уплотнительным изделиям техники и оборудования нефтегазодобывающей промышленности. Также эластомеры показали хорошие результаты при испытаниях на топливостойкость, при этом степень набухания резиновых образцов в авиационном керосине составляет около 9%. Разработки охраняются в режиме коммерческой тайны (ноу-хау). Имеется положительный опыт по изготовлению и реализации партий изделий, изготовленных из разработанных эластомерных материалов, для отечественных потребителей.*

Ключевые слова: *эластомер, резина, низкая температура, нефтепродукт, морозостойкость, маслостойкость*

ELASTOMERS FOR LOW TEMPERATURE APPLICATIONS

Dahno A.V.,
Smirnov Yu.P., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Ryzhenko E.V.,
Volzhsky Scientifically Technical Complex (branch)
Volgograd State Technical University,
Vaniev M.A., Doctor of Engineering Sciences
(Advanced Doctor), Associate Professor,
Volgograd State Technical University

Abstract: *research works were carried out in the field of creating new rubbers with improved low-temperature, fire-fighting properties, with high resistance to the effects of petroleum products. Experimental rubber samples based on hydrogenated butadiene-nitrile rubbers and samples based on mixtures of propylene oxide and epichlorohydrin rubbers were developed. Physical and mechanical tests were conducted to determine the elastic-strength properties of rubbers, tests to determine the glass transition temperature by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis. The obtained data showed that, depending on the type of rubber and other prescription factors, the developed elastomeric materials have a glass transition temperature from minus 45°C to minus 87°C. Tests were carried out to determine the oil resistance and degree of swelling of rubbers after exposure in technological oil of the brand SGR-3 for samples 1-4, and to determine the fuel resistance and degree of swelling of rubbers after exposure in aviation kerosene of the brand TS-1 for samples 5-8. Analysis of the obtained data showed that the best characteristics for frost resistance are rubber samples based on mixtures of propylene oxide and epichlorohydrin rubbers. Elastomers in terms of elastic-strength characteristics and hardness indicators meet the requirements for sealing products of machinery and equipment of the oil and gas industry. Also, elastomers showed good results in tests for fuel resistance, while the degree of swelling of rubber samples in aviation kerosene is about 9%. Developments are protected as a trade secret (know-how). There is a positive experience in manufacturing and selling lots of products made from developed elastomeric materials for domestic consumers.*

Keywords: *elastomer, rubber, low temperature, oil product, frost resistance, oil resistance*

Введение

В климатических условиях Арктики и северных регионов работа машин и механизмов (автомобильный транспорт, горнодобывающая техника, наземное и надводное нефтегазодобывающее оборудование, технологические трубопроводы, запорная арматура и др.) сопряжена с воздействием экстремально низких температур, включительно до минус 60°C [1, 2]. В этих условиях надежность техники во многом определяется работоспособностью эластомерных деталей, в первую очередь, уплотнителей, манжет, сальников и т.п. [3, 4]. Как правило, кроме хорошей морозостойкости, эластомерные материалы такого назначения должны обладать высокой маслобензостойкостью. Однако основная известная проблема заключается в определенной противоречивости этих параметров эластомеров. По этой причине в заинтересованных странах проводятся интенсивные исследования по созданию новых рациональных рецептур резин, сочетающих высокий уровень морозо-, масло- и износостойкости.

В Российской Федерации проблематикой создания масло- и морозостойких эластомеров занимаются сотрудники ведущих институтов и центров в области разработки и исследований свойств и характеристик низкотемпературных эластомеров и условий их применения. Акценты на актуальность и возможные пути решения задачи поставлены и рассмотрены в работах А.А. Охлопковой, В.В. Портнягиной, Н.Н. Петровой, М.Д. Соколовой А.Ф. Федоровой и других [5-7]. Низкотемпературные эластомеры, длительно работоспособные при контакте с нефтепродуктами и предназначенные для комплектации противовыбросового оборудования, конструктивных элементов обвязки устья скважины, нефтепромысловой фонтанной арматуры, водоотделяющих колонн для бурения, центробежных насосов, поршневых компрессоров и т.д., являются предметом поисковых научно-исследовательских работ исследовательских центров ряда зарубежных компаний, конкурирующих между собой. Главное отличие, определяющее конкурентоспособность, состоит в уровне достигаемых показателей по комплексу свойств материалов при температурном воздействии, избыточном давлении, абразивном и химическом воздействии, а также других факторов, детерминирующих длительность эксплуатационного ресурса изделий.

Целью работы является исследование изменения свойств морозойстойких резин от типа каучука и других рецептурных факторов в условиях воздействия низких температур и нефтепродуктов, для возможности создания новых рецептур, с улучшенными низкотемпературными свойствами и *стойкостью* к воздействию нефтепродуктов.

Методы и материалы

Одним из перспективных инновационных направлений исследования Волгоградского государственного технического университета являются эластомерные материалы, сохраняющие эластичность в условиях воздействия низких температур, обладающие высокой стойкостью к продуктам нефтяной промышленности, различным реагентам [8-10]. Проблема исследования и разработки таких отечественных продуктов актуальна в силу того, что половина прогнозных и перспективных ресурсов нефти сосредоточена на территориях Российской Федерации. Две трети их сосредоточены в Западной Сибири, значительные запасы разведаны также в Республике Саха (Якутия) и на территориях Арктического шельфа, где преобладают экстремально низкие температуры. По условиям эксплуатации, применяемые эластомерные материалы, должны быть эластичны и прочны, морозостойки, хорошо противостоять истиранию, при контакте с агрессивными средами. Внедрение таких эластомерных материалов для комплектации добывающей, управляющей, специальной техники и оборудования необходимым количеством резиновых уплотнителей обеспечит бесперебойную работу техники и оборудования, благодаря долговечности применяемых материалов. Сказанное в полной мере относится и к морозостойким полиуретановым материалам, востребованным в отрасли авиа- и автомобилестроения, при комплектации нефтегазодобывающего оборудования, а также в сфере промышленного и гражданского строительства.

В рамках реализации государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации по созданию атмосферостойких резин, покрытий и пластиков с улучшенными низкотемпературными, противопожарными свойствами и повышенной маслостойкостью, сотрудниками университета выполнена научно-исследовательская работа по теме «Физико-химические основы создания резин с улучшенными низкотемпературными, противопожарными свойствами и топливостойкостью для применения в нефтегазодобыче, специальном машино- и судостроении». Совместно с институтом авиационных материалов (ВИАМ) проведена научно-исследовательская работа на тему «Исследование эластомерных материалов с повышенной морозостойкостью для резинотехнических изделий».

Для проведения экспериментов были разработаны резиновые смеси: 1-4 образцы на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков, 5-8 на основе смесей пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков, и проведены испытания образцов резин. Определены температуры стеклования резиновых образцов, их упруго-прочностные характеристики, проведена оценка топливо- и маслостойкости резин, определены изменения свойств резин после экспозиции в течение 168 часов, для образцов 1-4 в масле технологическом марки СЖР-3, для образцов 5-8 в авиационном керосине марки ТС-1.

Для дифференциальной сканирующей калориметрии использовали прибор DSC 204 F1 Phoenix, для динамического механического анализа – прибор DMA 242 E. Все испытания и обработку полученных результатов проводили в соответствии с требованиями нормативно-технической документации, использовали поверенные мерительные приборы.

Результаты и обсуждения

В качестве примера, на рис. 1 и 2 приведены данные, свидетельствующие о том, что в зависимости от типа каучука и других рецептурных факторов эластомерные материалы обладают температурой стеклования (T_c) от минус 45°C (рис. 1) до минус 87°C (рис. 2).

Результаты полученных упруго-прочностных характеристик и оценки степени набухания резин представлены в таблице.

а) б)

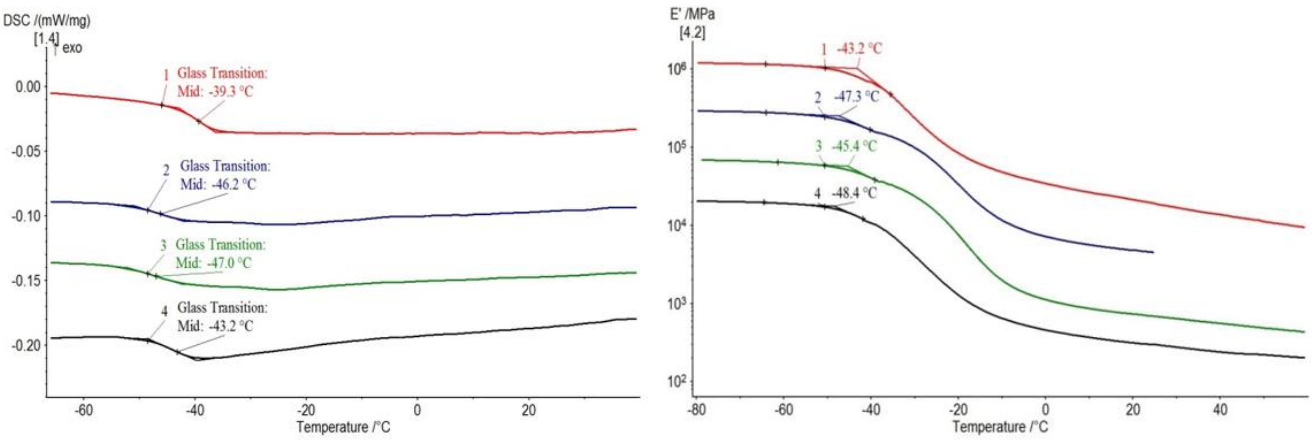

Рис. 1. Графики распределения температур стеклования экспериментальных резиновых образцов (1-4), полученные методами: а – дифференциальной сканирующей калориметрии, б – динамического механического анализа

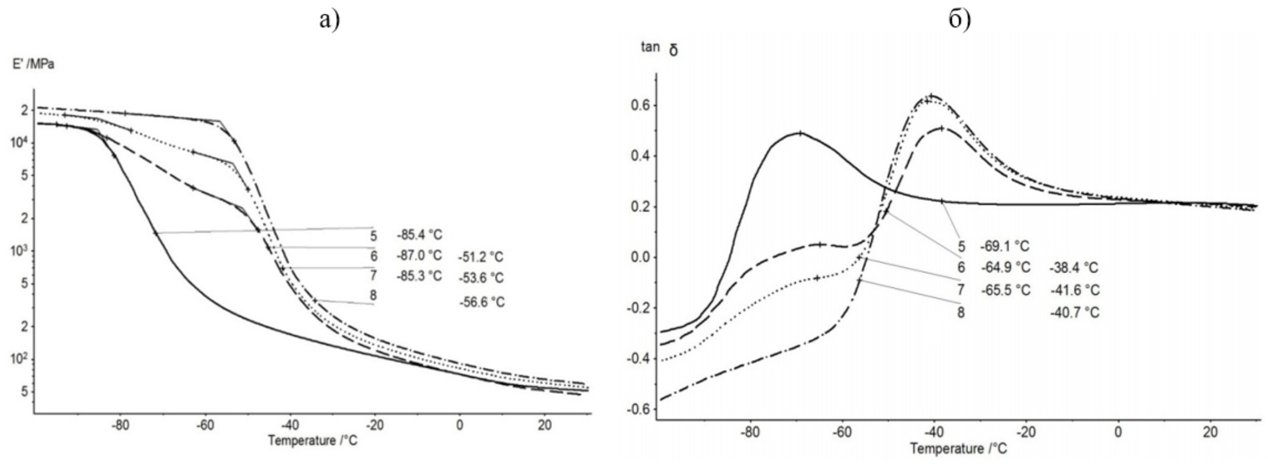

Рис. 2. Графики зависимостей, полученные для экспериментальных резиновых образцов (5-8) методом динамического механического анализа: а – динамического модуля упругости от температуры, б – тангенса угла механических потерь от температуры

Таблица 1

Результаты упруго-прочностных характеристик и оценки степени набухания резин

Показатель	Для образцов на основе	
	гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (1-4)	пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков (5-8)
Напряжение при удлинении 100 %, МПа	14,5	-
Условная прочность при растяжении, МПа	20,8	16,5
Относительное удлинение при разрыве, %	132	206
Твердость, ед. Шор А	86	87
Изменение массы образцов после экспозиции в, %	**СЖР-3** **(t = 100°C × 168 часов)**	**ТС-1** **(t = 20°C × 168 часов)**
	12%	8,8%

Анализ полученных данных показывает, что лучшими характеристиками по морозостойкости, обладают резиновые образцы, изготовленные на основе смесей пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков. По упруго-прочностным характеристикам и показателям твердости, разработанные резины соответствуют требованиям, предъявляемым к уплотнительным изделиям техники и оборудования нефтегазодобывающей промышленности. Также разработанные резины показали хорошие результаты при испытаниях на топливостойкость.

Выводы

Таким образом, проведены исследования изменения свойств морозойстойких резин от типа каучука и других рецептурных факторов, в условиях воздействия низких температур и нефтепродуктов.

Проведены испытания по определению упруго-прочностных характеристик, температуры стеклования резин, проведена оценка топливо- и маслостойкости образцов резин, с определением степени набухания в среде масла и топлива.

Разработаны морозостойкие эластомерные материалы на основе смесей пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков, с температурой стеклования до минус 87°C, устойчивые к действию масел и топлива. Разработанные эластомеры обладают высокими упруго-прочностными свойствами, при этом степень набухания в авиационном керосине марки ТС-1 составляет около 9%, что делает эффективным их применение в нефтегазодобывающей промышленности, в условиях воздействия экстремально низких температур.

По результатам выполненных научно-исследовательских работ оформлены два объекта интеллектуальной собственности в варианте ноу-хау. Результаты работ освоены и внедрены в производство.

Литература

1. Налбандов В.Л. Работоспособность оборудования в условиях Крайнего Севера. Ухта: Ухтин. индустр. ин-т: ВНИИОЭНГ, 1992. 60 с.

2. Горбунов В.П. Проблемы эксплуатации современных самолетов в условиях низких и сверхнизких температур Сибири, Севера и Арктики // Научный вестник МГТУ ГА. 2014. № 204. С. 110 – 114.

3. Петрова Н.Н. Особенности создания резин уплотнительного назначения для эксплуатации в условиях холодного климата // Каучук и резина. 2005. № 6. С. 27 – 29.

4. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков // Труды ВИАМ. 2013. № 12. 4 с.

5. Федорова А.Ф. Влияние низких температур и нефтяной среды на свойства морозостойких уплотнительных резин: дис. … канд. техн. наук / Институт неметаллических материалов СО РАН. Якутск, 2003. 170 с.

6. Петрова Н.Н. Принципы создания масло- и морозостойких резин и их реализация для эксплуатации в условиях холодного климата: дис. … д-р хим. наук. Вып.: Институт неметаллических материалов СО РАН. Якутск, 2006. 393 с.

7. Портнягина В.В. Разработка уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсных наполнителей для техники Севера: дис. … канд. техн. наук / Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова СО РАН. М., 2010. 174 с.

8. Новаков И.А., Демидов Д.В., Гаджимурадов Р.А., Востриков Д.С. и др. Исследование низкотемпературных свойств и маслостойкости резин, предназначенных для арктического применения // Известия ВолгГТУ. Сер.: Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Волгоград, 2016. № 4 (183). С. 143 – 146.

9. Гресь И.М., Демидов Д.В., Востриков Д.С., Гусев Д.О. и др. Исследование низкотемпературных свойств и стойкости к действию авиационного керосина эластомеров на основе пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Волгоград, 2017. № 11 (206). С. 113 – 117.

10. Новаков И.А., Ваниев М.А. Достижения в области создания морозостойких эластомеров для освоения ресурсного потенциала арктического шельфа // Международный научный форум «достижения академической науки на юге России»; сборник трудов Международной молодежной научной конференции «океанология в XXI веке: современные факты, модели, методы и средства» памяти члена-корреспондента РАН Д.Г. Матишова; Всероссийской научной конференции «аквакультура: мировой опыт и Российские разработки». Ростов-на-Дону, 2017. С. 35 – 36.

References

1. Nalbandov V.L. Rabotosposobnost' oborudovaniya v usloviyah Krajnego Severa. Uhta: Uhtin. industr. in-t: VNIIOENG, 1992. 60 s.

2. Gorbunov V.P. Problemy ekspluatacii sovremennyh samoletov v usloviyah nizkih i sverhnizkih temperatur Sibiri, Severa i Arktiki. Nauchnyj vestnik MGTU GA. 2014. № 204. S. 110 – 114.

3. Petrova N.N. Osobennosti sozdaniya rezin uplotnitel'nogo naznacheniya dlya ekspluatacii v usloviyah holodnogo klimata. Kauchuk i rezina. 2005. № 6. S. 27 – 29.

4. CHajkun A.M., Eliseev O.A., Naumov I.S., Venediktova M.A. Osobennosti morozostojkih rezin na osnove razlichnyh kauchukov. Trudy VIAM. 2013. № 12. 4 s.

5. Fedorova A.F. Vliyanie nizkih temperatur i neftyanoj sredy na svojstva morozostojkih uplotnitel'nyh rezin: dis. … kand. tekhn. Nauk. Institut nemetallicheskih materialov SO RAN. YAkutsk, 2003. 170 s.

6. Petrova N.N. Principy sozdaniya maslo- i morozostojkih rezin i ih realizaciya dlya ekspluatacii v usloviyah holodnogo klimata: dis. … d-r him. nauk. Vyp.: Institut nemetallicheskih mate-rialov SO RAN. YAkutsk, 2006. 393 s.

7. Portnyagina V.V. Razrabotka uplotnitel'nyh rezin na osnove morozostojkih kauchukov i ul'tradispersnyh napolnitelej dlya tekhniki Severa: dis. … kand. tekhn. Nauk. YAkutskij gosudarstvennyj universitet im. M.K. Ammosova SO RAN. M., 2010. 174 s.

8. Novakov I.A., Demidov D.V., Gadzhimuradov R.A., Vostrikov D.S. i dr. Issledovanie nizkotem-peraturnyh svojstv i maslostojkosti rezin, prednaznachennyh dlya arkticheskogo primeneniya. Izvestiya VolgGTU. Ser.: Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskih monomerov i polimernyh materia-lov. Volgograd, 2016. № 4 (183). C. 143 – 146.

9. Gres' I.M., Demidov D.V., Vostrikov D.S., Gusev D.O. i dr. Issledovanie nizkotemperaturnyh svojstv i stojkosti k dejstviyu aviacionnogo kerosina elastomerov na osnove propilenoksidnogo i epihlorgidrinovogo kauchukov. Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov. Volgograd, 2017. № 11 (206). C. 113 – 117.

10. Novakov I.A., Vaniev M.A. Dostizheniya v oblasti sozdaniya morozostojkih elastomerov dlya osvoeniya resursnogo potenciala arkticheskogo shel'fa. Mezhdunarodnyj nauchnyj forum «dostizheniya akademicheskoj nauki na yuge Rossii»; sbornik trudov Mezhdunarodnoj molodezhnoj nauchnoj konferencii «okeanologiya v XXI veke: sovremennye fakty, modeli, metody i sredstva» pamyati chle-na-korrespondenta RAN D.G. Matishova; Vserossijskoj nauchnoj konferencii «akvakul'tura: miro-voj opyt i Rossijskie razrabotki». Rostov-na-Donu, 2017. S. 35 – 36.