Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
Волжский политехнический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет»

Разработка резин на основе нитрильных каучуков с повышенными эксплуатационными свойствами

Научный руководитель : к.т.н., доцент Пучков Александр Федорович

Автор: Прокопенко Никита Дмитриевич

Волжский 2020г.

Актуальность темы

- Наполнители вводят в нитрильные каучуки для снижения стоимости изделий, улучшения их технологических свойств, а также для регулирования модуля и твердости резин, повышения их прочности-, сопротивления раздиру и придания резинам ряда специфических свойств.

Цель исследования

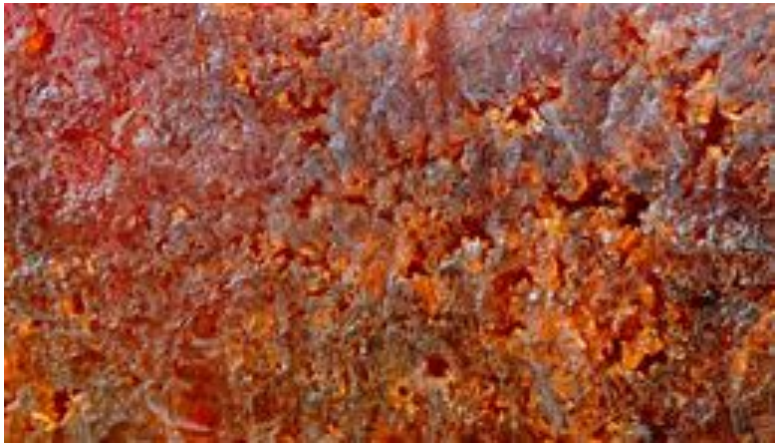
- Является разработка резин на основе комбинаций СКФ и БНК для эластичных уплотнительных элементов пакерно-якорного оборудования с комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных свойств, удовлетворяющих требованиям современной нефте- и газодобывающей промышленности.

Задачи исследования

- Создание экспериментально-обоснованных подходов к рецептуростроению наполненных резин на основе комбинаций СКФ и БНК с использованием пероксидов, соагентов вулканизации (САВ), антиоксидантов (АО) и технологических добавок (ТД) для эластичных уплотнительных элементов пакерно-якорного оборудования, работоспособных при температурах до 150°С и действии агрессивных углеводородных сред.

Бутадиен-нитрильный каучук

Бутадиен-нитрильный каучук (БНК или НБК, NBR) — синтетический полимер, продукт радикальной сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом (НАК) в водной эмульсии при 30 °C (высокотемпературные) и при 5 °C (низкотемпературные).



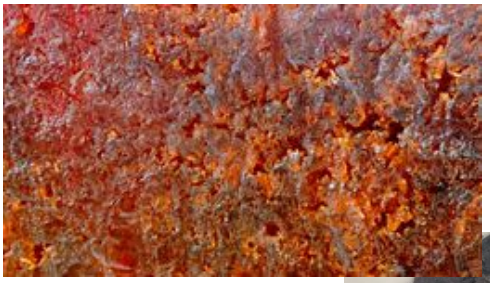
Классификация БНК

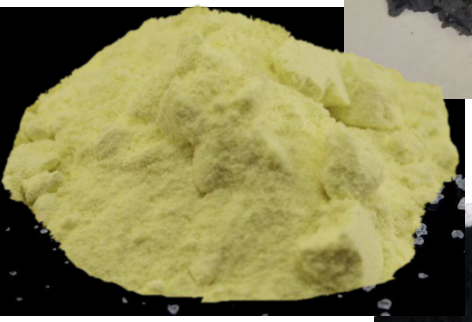
- Классификация БНК предусматривает их деление по жесткости и содержанию акрилонитрила в реакционной среде.

СКН-18, СКН-26, СКН-40	**17,5-21,5 (1750-2150)**
СКН-18М, СКН-26М, СКН-40М	7,5-11,5 (750-1150)
СКН-40Т	21,5-27,5 (2150-2750)

Типы каучуков	Вязкость по Муни при 100°С (	Жесткость
Жесткие	70-115	15-30 (1500-3000)
Мягкие	50-70	6-12 (600-1200)
Очень мягкие	25-50	-

Объекты исследования





БНКС-40 АМН

Диспергированный АХ

Вулканизующий агент

Технический углерод П-324

Шунгит

Методы исследования

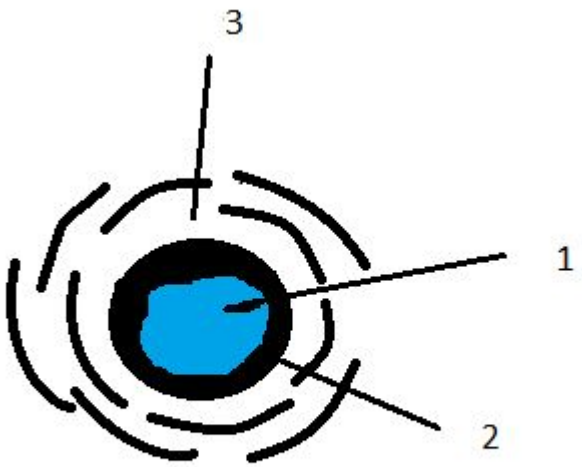
Определение упрогопрочных свойств при растяжении	Определение термостойкости	Определение твердости
Разрывная машина	Термошкаф	Твердомер

Результаты эксперимента

Наполнение шунгитом, диспергированным асбестом хрихотиловым. При разном количестве наполнителя.

Показатели	Контрольный	Опытный 1	Опытный 2	Опытный 3	Опытный 4	Опытный 5
Каучук, БНКС-40 АМН	100	100	100	100	100	100
Технический углерод, П-324	48	48	48	48	48	48
Оксид цинка	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
Стеариновая кислота	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Альтакс	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Сера	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ДАХ	-	10	-	10	20	-
Шунгит	-	-	10	10	-	20
Итого	156.5	165.5	165.5	175.5	175.5	175.5

Показатели	Контрольный	Опытный 1	Опытный 2	Опытный 3	Опытный 4	Опытный 5
Твёрдость, ШорА	71	77	75	76	77	80
Условная прочность при растяжении, МПа	25.7	24.9	25.6	25.2	20.8	20.8
Относительное удлинение, %	430	320	440	400	380	310
Остаточное удлинение, %	18	14	14	14	24	12
ОДС,%	13.4			22.8		



Схематичное изображение демпфера.
1-частица шунгита. 2-аппретирующий слой из лактамсодержащего диспергатора.
3 - волокна ДАХ.

Совмещение БНК с СКФ-26 за счёт реакционно способных органических соединений ,в том числе, малеиновой кислоты

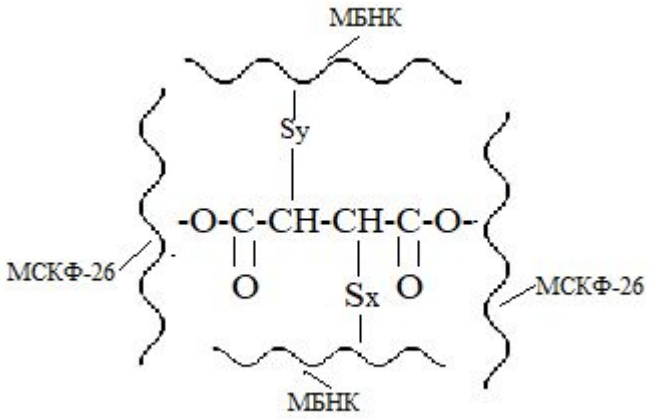


Схема возможной совулканизации БНК и СКФ-26.

Где , М-макромолекула

Sx ,Sy – серные мостики с различной степенью сульфидности Х и У.

В центре малеиновая кислота: НООС-СН=СН-СООН

Как следует из представленной схемы, протекания процесса вулканизации возможно в граничных областях.

Структурирующие агенты - пластизоли ПВХ, желатинированные системой ε-капролактам , малеиновая кислота , сера.

Изготовление компонента МКС

Ингредиенты	%,масс.
Каучук, БНКС	35,00
Каучук, СКФ-26	35,00
ε-капролактам, малеиновая кислота, сера +ПВХ	30,00
Итого	100,0

Ингредиенты	Опытная 6
Компонент МКС	100,0
Технический углерод, П-324	30.0
Оксид цинка	5.0
Каптакс	0.8
Стеариновая кислота	1.5
Оксид магния	4.0
Итого	141.3

Физико-механические показатели	
Твердость, Шор А	80
Условная прочность при разрыве, МПа	14,5
Относительное удлинении, %	240
Остаточное удлинении, %	20
ОДС,%	40

Состав резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов на основе СКФ-26 и БНКС.

Совмещение БНК с СКФ-26 с использованием исследуемых лактамсодержащих комплексов

Ингредиенты	%,масс.
ε-капролактам	40,00
Триметилолпропан (ТМП)	40,00
Бифургин	20,00
Итого	100,00

Состав органики (для пластизоли ПВХ).

Ингредиенты	%,масс.
Состав органики (для пластизоли ПВХ)	40,0
ПВХ	60,0
Итого	100,0

Ингредиенты	%,масс.
Каучук, БНКС	35,00
Каучук, СКФ-26	35,00
ПДФ	30,00
Итого	100,0

Состав пластизоли ПВХ-ПДФ

Приготовление бутафтора А

Состав резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов на основе СКФ-26 и БНКС.

Ингредиенты	Опытная 7
Бутафтор А	100,0
Технический углерод, П-324	30.0
Оксид цинка	5.0
Сера	0.8
Каптакс	0.8
Стеариновая кислота	1.5
Оксид магния	4.0
Итого	142.1
Физико-механические показатели	
Твердость, Шор А	86
Условная прочность при разрыве, МПа	16.3
Относительное удлинении, %	190
Остаточное удлинении, %	10
ОДС,%	35

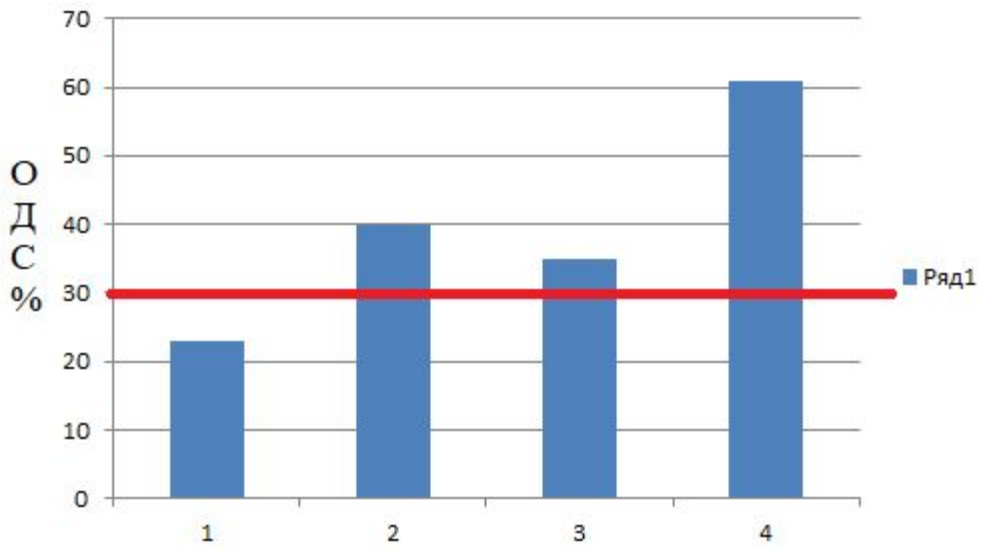
Совмещение БНК с СКФ-26 с использован

Ингредиенты	Смесь 1	Смесь 2		
Каучук, БНКС-40	100,00	-	50%	66%
Сера	1,50	-		
Альтакс	0,50	-		
Оксид цинка	5,00	-		
Стеариновая кислота	1,50	-		
Технический углерод, П-345	50,00	-		
Каучук, СКФ-26	-	100,00	50%	33%
Бентонит модифицированный	-	40,00		
Оксид магния	-	10,00		
Физико-механические свойства				
Твёрдость, ШорА	71	82	71	75
Условная прочность при растяжении, МПа	23	17,4	13,1	16,2
Относительное удлинение, %	310	140	100	210
Остаточное удлинение, %	6	2	12	16
ОДС, %			53	61

Физико-механические показатели исследуемых методов

	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Смесь 4
Твёрдость, ШорА	76	80	86	75
Условная прочность при растяжении, МПа	25,2	14,5	16,3	16,2
Относительное удлинение, %	400	240	190	210
Остаточное удлинение, %	14	20	10	16
ОДС, %	22,8	40	35	61

Смесь 1-Содержание 10 массовых частей ДАХ и шунгита
Смесь 2- совулканизация БНКС с СКФ-26 за счёт малеиновой кислоты
Смесь 3-совулканизация БНКС с СКФ-26 с использованием лактамсодержащих комплексов
Смесь 4-совулканизация БНКС с СКФ-26 с использованием модифицированного бентонита



Результаты экспериментов значений ОДС.

1-Смесь 1

2-Смесь 2

3-Смесь 3

4-Смесь 4

Ряд 1 – максимальное значение ОДС.

Выводы

- В пункте «Обзор информационных источников» было приведено описание нитрильных каучуков. Изменение рецептуры позволяет регулировать физико-механические, термостойкие свойства в достаточно широких пределах. Перспективным является создание новых рецептов и поиск новых наполнителей, связанных с улучшением характеристик
- Асбест хризотиловый, как известно, и как следуют из полученных данных, может, способствовать повышению упругопрочностых свойств вулканизатов на основе БНКС-40 АМН, их твердости и уменьшению ОДС. Однако, прямому его использованию препятствуют ряд проблем. В данном случае, возникающие проблемы, решаются посредствам диспергирования АХ в лактамсодержащих расплавах (ЛР).
- ДАХ существенно повышает прочностные характеристики в комплексе с другими наполнителями, обеспечивая повышение условной прочности до 50%.
- Установлено, что введение ДАХ и шунгита увеличивает термостойкость в нитрильных резинах, тем самым решая ряд технологических задач , а именно увеличению верхнего предела работы манжеты до 150°С.
- Исследования, проводимые с использованием ДАХ, уже сегодня позволяют улучшить литьевые свойства опытных резиновых смесей и получать, таким образом, положительные результаты при стендовых испытаниях.

Результативность исследований:

- 1. Создание высокопрочных резиновых манжет на основе СКФ-26 / А.Ф. Пучков, В.А. Ковалев, Д.А. Куцов, А.Н. Куцов, Н.Д. Прокопенко // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: сб. науч. тр. XXVIII Междунар. симпозиума (г. Москва, 15-19 октября 2018 г.) / отв. ред.: И. В. Веселов ; Научно-исследовательский центр НПКЦ ВЕСКОМ (НИИШП) [и др.]. - Москва, 2018. - С. 288-289.
  2. Минеральные наполнители в резиновых манжетах пакерных устройств / А.Ф. Пучков, Н.Д. Прокопенко, Д.А. Куцов, В.А. Ковалев, А.Н. Куцов // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: сб. науч. тр. XXVIII Междунар. симпозиума (г. Москва, 15-19 октября 2018 г.) / отв. ред.: И. В. Веселов ; Научно-исследовательский центр НПКЦ ВЕСКОМ (НИИШП) [и др.]. - Москва, 2018. - С. 293-294.
  3. Новые технологии в манжетах пакерного устройсва [Электронный ресурс] / А.Ф Пучков, Д.А Куцов, В.А Ковалев, Н.Д. Прокопенко, А.Н. Куцов // 18-я научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава ВПИ (филиал) ВолгГТУ (г. Волжский, 21-25 января 2019 г.) : сб. материалов конф. ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Волгоград, 2019. - С. 421-422. – Режим доступа : http://www.volpi.ru/files/science/science_conference
- 4. Композиции природных магний- и алюмосиликатов с лактамсодержащими расплавами в качестве технологических добавок к резинам на основе каучука СКФ-26/ Пучков А. Ф., Спиридонова М. П., Куцов Д. А., Куцов А. Н., Ковалев В. А., Прокопенко Н. Д. // Известия ВолгГТУ. – 2020. – № 5 (240). – С. 70 – 75.

Спасибо за внимание