



(51) МПК

C08L 27/16 (2006.01)*C08J 5/16* (2006.01)*C08L 23/06* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007111454/04, 28.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2007

(45) Опубликовано: 20.07.2008 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0714944 A1, 05.06.1996. US 5006602
A, 09.04.1991. RU 2251562 C2, 10.05.2005. RU
2177963 C1, 10.01.2002.

Адрес для переписки:
246050, Беларусь, г.Гомель, ул. Кирова, 32а,
ИММС НАН

(72) Автор(ы):

Макаренко Андрей Владимирович (BY),
Селькин Владимир Петрович (BY),
Плескачевский Юрий Михайлович (BY),
Копылов Сергей Васильевич (RU),
Скороход Александр Зосимович (BY)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное научное учреждение "Институт
механики металлополимерных систем им. В.А.
Белого НАН Беларуси" (BY)

(54) КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям
высокомолекулярных соединений, в частности к
композициям гомополимеров винилиденфторида.
Описана композиция на основе
поливинилиденфторида, содержащая
поливинилиденфторид, а также эластомер,
представляющий собой бутадиен-стирольный
термоэластопласт, в количестве 15-30 мас.% и

дополнительно дисперсный полиэтилен высокого
давления, облученный в кислородсодержащей
среде до поглощенной дозы 100-400 кГр, в
количестве 3-8 мас.%. Техническим результатом
изобретения является повышение
триботехнических характеристик, прежде всего
снижение коэффициента трения и повышение
износостойкости композиции на основе
поливинилиденфторида. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 329 282** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

C08L 27/16 (2006.01)

C08J 5/16 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2007111454/04**, **28.03.2007**

(24) Effective date for property rights: **28.03.2007**

(45) Date of publication: **20.07.2008 Bull. 20**

Mail address:

**246050, Belarus', g.Gomel', ul. Kirova, 32a,
IMMS NAN**

(72) Inventor(s):

**Makarenko Andrej Vladimirovich (BY),
Sel'kin Vladimir Petrovich (BY),
Pleskachevskij Jurij Mikhajlovich (BY),
Kopylov Sergej Vasil'evich (RU),
Skorokhod Aleksandr Zosimovich (BY)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe nauchnoe uchrezhdenie
"Institut mekhaniki metallopolimernykh sistem
im. V.A. Belogo NAN Belarusi" (BY)**

(54) **COMPOSITION BASED OF POLYVINYLIDEN FLUORIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention pertains to compositions of high-molecular compounds, in particular, to compositions of homopolymers of vinyliden fluoride. Description is given of the composition based on polyvinyliden fluoride, containing polyvinyliden fluoride, as well as an elastomer, in the form of butadiene-styrene thermoplastic

elastomer, in quantity of 15-30% of the mass, and extra 3-8% mass of high pressure dispersed polyethylene, irradiated in an oxygen containing medium, to an absorbed dose of 100-400 kGY.

EFFECT: increased tribotechnica characteristics, reduction of frictional coefficient and increased wear resistance of the composition based on polyvinyliden fluoride.

1 cl, 2 tbl, 7 ex

R U 2 3 2 9 2 8 2 C 1

R U 2 3 2 9 2 8 2 C 1

Изобретение относится к композициям высокомолекулярных соединений, в частности к композициям гомополимеров или сополимеров винилиденфторида.

Среди свойств фторсодержащих гомополимеров и сополимеров хорошо известны такие их особенности, как хорошая термическая устойчивость, высокая химическая стойкость, в частности, по отношению к растворителям, устойчивость по отношению к разнообразным атмосферным воздействиям и воздействиям различных излучений, в частности устойчивость к воздействию ультрафиолетового излучения, непроницаемость этих полимеров для газов и жидкостей, а также хорошие электроизоляционные свойства. Такие полимеры используются, в частности, для изготовления труб, предназначенных для транспортировки углеводородов, извлекаемых из нефтяных месторождений, и уплотнений различных узлов нефтегазопромыслового оборудования. Добываемые из этих месторождений углеводороды в ряде случаев приходится транспортировать при достаточно высоких температурах (порядка 135°C) и под высоким давлением (которое может достигать 70 МПа). Функционирование нефтедобывающих или газодобывающих установок в таких условиях остро ставит проблемы термической и химической стойкости используемых в технологическом процессе материалов, а также их достаточной механической прочности. К этим упомянутым выше требованиям могут быть добавлены и другие требования, в частности материалы могут подвергаться воздействию ударов и усилий изгиба, которым они также должны успешно противостоять, причем зачастую при весьма низких температурах (например, при температурах порядка минус 35°C).

Для того чтобы выполнить эти требования, были предложены различные типы материалов на основе фторсодержащих полимеров, в частности на основе полукристаллического поливинилиденфторида (ПВДФ), пластифицированного для повышения гибкости и упругости. Известна композиция, содержащая полимер типа ПВДФ, частицы эластомера до 25% и пластификатор, составляющий по меньшей мере 10% от общего веса смеси /Патент FR №2592655, C08L 27/16, опубл. 1987/. Данная композиция обладает одновременно высокой гибкостью и устойчивостью к ударам. Однако при использовании композиции в качестве материала различных узлов нефтегазопромыслового оборудования происходит более или менее быстрое извлечение введенных в нее пластификаторов потоком углеводородов. Данное явление приводит к постепенной потере материалом свойств, которые были приданы ему пластификатором (гибкость, упругость и т.п.), и соответственно снижению продолжительности срока службы изготовленных на его основе деталей.

Наиболее близкой по составу и достигаемому положительному эффекту являются полимерные композиции /Патент EP №0714944 A1, C08L 27/16, опубл. 1996 - прототип/, содержащие матрицу из ПВДФ, в которой рассеяны мелкие включения вулканизированных эластомеров в количестве 26,6 или 50 вес.ч. на 100 вес.ч. ПВДФ. Эти композиции характеризуются очень высокими физико-механическими характеристиками, однако содержание эластомеров является столь значительным, что они утрачивают такое достоинство ПВДФ, как низкий коэффициент трения и связанная с ним высокая износостойкость. В то же время при использовании композиций в качестве материала уплотнительных элементов подвижных узлов нефтегазопромыслового оборудования, в частности плунжерных насосов, это крайне нежелательно.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение триботехнических характеристик и прежде всего снижение коэффициента трения и повышение износостойкости композиции на основе поливинилиденфторида с целью использования ее в качестве материала уплотнительных элементов подвижных узлов нефтегазопромыслового оборудования.

Задача решается за счет того, что композиция на основе поливинилиденфторида, содержащая поливинилиденфторид и эластомер, дополнительно содержит дисперсный полиэтилен высокого давления, облученный в кислородсодержащей среде до поглощенной дозы 100-400 кГр, а эластомер представляет собой бутадиен-стирольный термоэластопласт при следующем соотношении компонентов, мас. %:

бутадиен-стирольный термоэластопласт	15-30
дисперсный полиэтилен высокого давления, облученный в кислородсодержащей среде	
до поглощенной дозы 100-400 кГр	3-8
поливинилиденфторид	остальное

5

Композиция может дополнительно содержать известные для поливинилиденфторида добавки различного назначения. Поливинилиденфторид может представлять собой как российский фторопласт-2М марок А, Ж, Л (ТУ 6-05-1781-84), так и его зарубежные аналоги фирм Elf Atofina (например, Kynar-5200) или Solvay (например, Solef-11010).

10

Бутадиен-стирольный термоэластопласт может представлять собой как российский термоэластопласт марок ДСТ-30Р-01, ДСТ-30РМ, ДСТ-20Р-01 (ТУ 38.40327-98) или ДСТ-30-01 (ТУ 38.103267-99), так и его зарубежные аналоги, например бутадиен-стирольные каучуки фирмы Dynasol. Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) может представлять собой базовые марки, выпускаемые по ГОСТ 16337-77 или его зарубежные аналоги.

15

Изобретение основано на обнаружении того факта, что введение в композицию на основе поливинилиденфторида и бутадиен-стирольного термоэластопласта дисперсного полиэтилена высокого давления, облученного в кислородсодержащей среде до поглощенной дозы 100-400 кГр, в вышеуказанных количествах обеспечивает оптимальный уровень ее физико-механических и триботехнических характеристик для использования в качестве материала уплотнительных элементов подвижных узлов нефтегазопромыслового оборудования.

20

Композицию на основе поливинилиденфторида готовили путем смешения компонентов в смесителе тяжелого типа в расплаве поливинилиденфторида при $190 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 3-5 минут с последующим экструдированием и гранулированием полученной композиции.

25

Облучение дисперсного полиэтилена высокого давления (дисперсность до 100 мкм) осуществляли на воздухе и в среде кислорода излучением изотопа ^{60}Co на радиационно-химической установке РХМ- γ -20 (мощность поглощенной дозы около 1 Гр/с). Материал с целью обеспечения отвода генерируемого в нем в процессе облучения тепла размещали в виде слоев толщиной 3-4 мм.

30

Триботехнические характеристики ПВДФ определяли на специально разработанном стенде, предназначенном для испытания материалов в жидких средах. В рабочем узле стенда реализуется схема трения «палец - диск» с вращающимся диском. Испытуемые образцы - шесть расположенных по окружности цилиндров (диаметром 5 мм и высотой 10 мм). Контртело - металлический диск из нержавеющей стали 40Х13 (твердость - 52 HRC, шероховатость рабочей поверхности $Ra=0,1-0,25$). Обойма с образцами и контртело помещены в цилиндрический контейнер, содержащий жидкость. Нормальная нагрузка на образцы составляет 30,0 Н. Скорость скольжения - 0,5 м/с. В качестве испытательной среды использовали воду. Каждый комплект образцов перед началом испытаний предварительно прирабатывали в течение 3 часов. Путь трения для всех образцов - 100,0 км. После испытаний образцы промывали этиловым спиртом, высушивали до постоянной массы и взвешивали на аналитических весах ВЛР-200. По потере массы высчитывали убыль линейного размера образца. Среднюю величину износа определяли по результатам испытаний шести образцов, используя формулу

35

40

$$I_h = \Delta h / \Delta L,$$

45

где I_h - линейный износ; Δh - убыль линейного размера образца, м; ΔL - путь трения, м.

Состав полимерных композиций и результаты испытания образцов, полученных из нее методом литья под давлением (режимы переработки: $210 \pm 10^\circ\text{C}$, 100-110 МПа), в сравнении с прототипом (примеры 1 и 2) представлены в таблицах 1 и 2.

50

Из таблиц следует, что введение в композицию на основе поливинилиденфторида и бутадиен-стирольного термоэластопласта дисперсного полиэтилена высокого давления, облученного в кислородсодержащей среде до поглощенной дозы 100-400 кГр, в вышеуказанных количествах обеспечивает значительное улучшение ее триботехнических характеристик (примеры 3 и 7 - контрольные). При этом физико-механические

характеристики материала согласно проведенным испытаниям изменяются незначительно.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Состав полимерных композиций								Таблица 1
Наименование компонентов	Содержание компонентов, мас.%							
	1 прототип	2 прототип	3	4	5	6	7	
Фторопласт-2М марки А ТУ 6-05-1781-84	75	67	78	77	70	67	65	
Бутадиен-стирольный термоэластопласт ДСТ-30Р-01 ТУ 38.40327-98	25	33	12	15	25	30	33	
Полиэтилен высокого давления марки 10803-020 ГОСТ 16337-77, облученный указанной поглощенной дозой: на воздухе в кислороде			10 75 кГр	8 100 кГр	5 200 кГр	3 400 кГр	2 500 кГр	
Результаты испытаний полимерных композиций								Таблица 2
Наименование показателей	Примеры							
	1 прототип	2 прототип	3	4	5	6	7	
Линейный износ $\times 10^{-9}$	5	5	1	0,5	0,3	0,6	2	
Коэффициент трения	0,1	0,3	0,1	0,05	0,04	0,05	0,1	

Испытания полимерных композиций были осуществлены сотрудниками Института механики металлополимерных систем им. В.А.Белого НАН Беларуси.

Формула изобретения

Композиция на основе поливинилиденфторида, содержащая поливинилиденфторид и эластомер, отличающаяся тем, что дополнительно содержит дисперсный полиэтилен высокого давления, облученный в кислородсодержащей среде до поглощенной дозы 100-400 кГр, а эластомер представляет собой бутадиен-стирольный термоэластопласт при следующем соотношении компонентов, мас. %:

бутадиен-стирольный термоэластопласт	15-30
дисперсный полиэтилен высокого давления, облученный в кислородсодержащей среде до поглощенной дозы 100-400 кГр	3-8
поливинилиденфторид	остальное