

螺杆钻具用高弹性模量橡胶的研究

宋 建, 罗西超

(北京石油机械有限公司, 北京 102206)

摘要:通过在螺杆钻具电动机定子用橡胶配方中增添改性纳米碳化硅粉体或炭黑N440或分散预处理12687增硬树脂或调整硫黄用量来提高硫化胶弹性模量。结果表明:增添改性纳米碳化硅粉体,可延长胶料的 t_{10} 和 t_{90} ,增大硫黄用量,可缩短胶料的 t_{10} 和 t_{90} ;增添改性纳米碳化硅粉体的硫化胶的弹性模量最高,增添炭黑N440的硫化胶的弹性模量次之;增添改性纳米碳化硅粉体的硫化胶的硬度、100%定伸应力和拉伸强度最高,拉断永久变形较小,磨耗质量损失最小,满足设计要求。

关键词:螺杆钻具;电动机定子;丁腈橡胶;弹性模量;改性纳米碳化硅粉体;炭黑;增硬树脂;硫黄

中图分类号:TQ336.5;TQ333.7;TQ330.38

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)10-0773-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.10.0773



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

电动机定子中使用高弹性模量橡胶是螺杆钻具提速增效的一种快捷有效的手段,橡胶的弹性模量大、定伸应力高,有利于提高井下应用螺杆钻具电动机动力,加快钻井速度,缩短钻井周期^[1]。

目前螺杆钻具用橡胶的邵尔A型硬度指标为 (71 ± 3) 度^[2],但弹性模量相对较低,难以满足市场需求,因此开发高弹性模量橡胶成为提高井下螺杆钻具电动机动力的突破点之一。

碳化硅又名金刚砂或碳硅石,硬度仅次于金刚石。通过特殊工艺方法制备的改性纳米碳化硅粉体无明显团聚现象,分散稳定性高,在橡胶中得到了推广应用^[3]。

本工作通过在螺杆钻具电动机定子用橡胶配方中增添改性纳米碳化硅粉体或炭黑N440或分散预处理12687增硬树脂或调整硫黄用量来提高硫化胶弹性模量。

1 实验

1.1 主要原材料

丁腈橡胶(NBR),牌号Krynac,丙烯腈质量分数为0.334 5,加拿大Sarnia公司产品;炭黑N660和

N440,俄罗斯Ivanovo公司产品;改性纳米碳化硅粉体和分散预处理12687增硬树脂,自制。

1.2 配方

基本配方:NBR 100,炭黑N660 60,氧化锌 5,硬脂酸 1,增塑剂DIDP 15,防老剂AH 2,防焦剂CTP 1,硫黄 2.5。

试验配方A1:在基本配方的基础上增添10份改性纳米碳化硅粉体。

试验配方A2:在基本配方的基础上增添20份炭黑N440。

试验配方A3:在基本配方的基础上增添5份分散预处理12687增硬树脂。

试验配方A4:在基本配方的基础上增添2份硫黄。

1.3 试验设备和仪器

试验设备和仪器主要包括两辊开炼机、平板硫化机、无转子硫化仪、橡胶弹性模量试验机、万能材料试验机、炭黑分散度测定仪和磨耗试验机等。

1.4 试样制备

先在两辊开炼机上对NBR进行塑炼,然后将辊筒温度提高至 $60 \sim 70$ °C,沿辊筒轴向均匀依次加入氧化锌、硬脂酸、防焦剂、防老剂、填料、增塑剂、硫黄和促进剂,混炼过程中控制辊筒温度在 $70 \sim 90$ °C,待配合剂完全压入胶料后,薄通并打三

基金项目:中国石油天然气集团有限公司科学研究与技术开发项目(2020F-47)

作者简介:宋建(1975—),女,山东济宁人,北京石油机械有限公司工程师,学士,主要从事油井相关的高分子材料研究工作。

E-mail:kongkongmum@126.com

角包和打卷各4次,调小辊距,打三角包和打卷共3次,下片。混炼胶自然晾放,待用。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为175℃×15 min。

1.5 测试分析

(1) 硫化特性。硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,测试温度为175℃。

(2) 弹性模量。弹性模量按照GB/T 7757—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 压缩应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为50 mm·min⁻¹。

(3) 物理性能。硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)测试》进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试(直角形试样),拉伸速率均为500 mm·min⁻¹。

(4) 炭黑分散性。用专用刀具在厚度为8 mm、直径为30 mm的圆柱形硫化胶上裁出新鲜断面,用炭黑分散度测定仪观察断面并测定炭黑分散度。

(5) 耐磨性能:通过901强力胶将硫化胶与胶轮粘接,固化24 h后,按照GB/T 1689—2014《硫化橡胶 耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗试验机)》对磨耗质量损失进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

螺杆钻具电动机定子用橡胶产品有特殊的成型工艺,要求胶料在硫化前能有较长的安全操作时间,即胶料的 t_{10} 长。

混炼胶的硫化特性如表1所示。

表1 混炼胶的硫化特性

项 目	配方A1	配方A2	配方A3	配方A4
$F_L/(dN \cdot m)$	0.62	0.65	0.55	0.57
$F_{max}/(dN \cdot m)$	3.39	3.65	2.49	3.69
t_{10}/min	4.33	4.13	4.03	3.43
t_{90}/min	18.20	17.67	11.68	13.18

从表1可以看出:增添经分散预处理12687硬质树脂的配方A3胶料的 F_L 最小,表明橡胶流动性最好, t_{90} 最短;增添炭黑N440的配方A2胶料因炭黑用量增大,分子运动阻力增大,胶料的 F_L 最大^[4];增添改性纳米碳化硅粉体的配方A1胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均最长,加工安全性好,可以适当调整成型工艺,控制成型压力和温度,确保顺利成型^[5];增大硫黄用量的配方A4胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均较短,硫化速度较高。

2.2 弹性模量

硫化胶的弹性模量如表2所示。

表2 硫化胶的弹性模量

项 目	配方A1	配方A2	配方A3	配方A4	基本配方
试样截面积/mm ²	244.94	248.83	248.86	243.27	254.48
抗压强度/MPa	5.4	5.2	5.2	5.4	5.1
弹性模量/MPa	10.9	7.8	6.8	6.9	5.5
压缩模量/MPa					
10%	0.589	0.292	0.298	0.481	0.210
20%	0.582	0.314	0.302	0.460	0.191

从表2可以看出,与基本配方硫化胶相比,试验配方A1,A2,A3和A4硫化胶的弹性模量和压缩模量都有不同幅度的提高,其中配方A1硫化胶的弹性模量最高,为10.9 MPa,提高约1倍,配方A2硫化胶的弹性模量次之,为7.8 MPa。分析认为,改性纳米碳化硅粉体的粒径分布范围小、比表面积大、硬度高(莫氏硬度为9.5度^[3],显微硬度为28 400~33 200 MPa),可在橡胶交联的连续相中形成微观网链结构,显著提高硫化胶的弹性模量^[6]。

2.3 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可以看出,配方A1,A2,A3和A4硫化胶的物理性能有所差异,配方A1硫化胶的硬度、100%定伸应力和拉伸强度最高,拉断永久变形较

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方A1	配方A2	配方A3	配方A4
邵尔A型硬度/度	86	76	74	78
100%定伸应力/MPa	4.81	3.53	3.12	3.38
拉伸强度/MPa	16.4	14.3	12.5	14.7
拉断伸长率/%	221	130	250	171
拉断永久形变/%	6	6	12	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	36	24	35

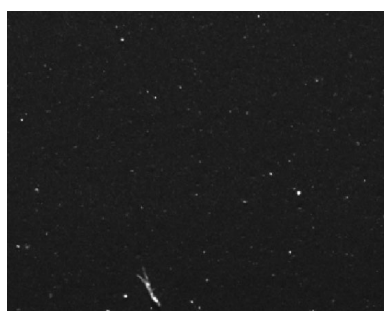
小,满足设计要求。分析认为,炭黑是橡胶常用补强剂,添加炭黑N440可以提高硫化胶的硬度和强度^[7];添加分散预处理12687增硬树脂可以直接提高硫化胶的硬度^[8];增大硫黄用量可以适当提高硫化胶的交联密度,从而提高其硬度;改性纳米碳化硅粉体的粒径和分布适当时,其对硫化胶具有明显的补强效果^[9],起到补强增硬作用^[6],这与其

与橡胶相容性好、分散性好、与橡胶基体结合性好有关。

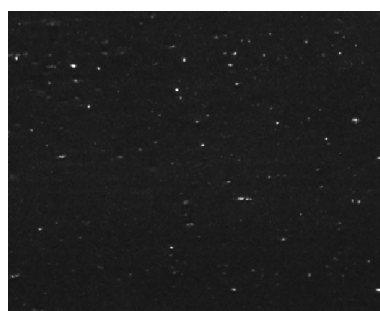
2.4 炭黑分散性

配方A1,A2,A3和A4硫化胶的炭黑分散度分别为99.71%,97.82%,99.89%和98.17%。图1示出了硫化胶的炭黑分散情况。

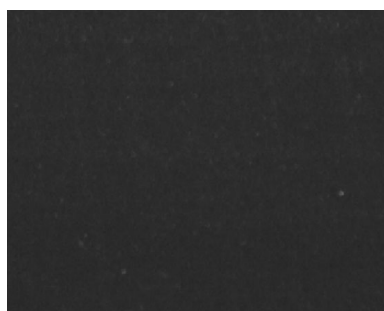
可以看出:配方A1和A3硫化胶的炭黑分散良



(a) 配方A1



(b) 配方A2



(c) 配方A3



(d) 配方A4

图1 硫化胶的炭黑分散性

好;配方A2硫化胶的炭黑分散性相对较差,这是由于炭黑颗粒之间有着极强的聚集性,因布朗运动产生碰撞而重新絮凝成大的颗粒,因此炭黑用量增大不利于分散^[4];配方A4硫化胶的炭黑分散性与配方A1和A3硫化胶相差不大,表明硫黄用量对炭黑分散性影响不大。

2.5 耐磨性能

硫化胶的耐磨性能如表4所示。

从表4可以看出,配方A1硫化胶的磨耗质量损

失最小,为0.097 3 g,远远小于其他配方硫化胶。分析认为,改性纳米碳化硅粉体自身具有高硬度,可在橡胶中形成稳定的网链结构,提高硫化胶的弹性模量和刚度,从而提高硫化胶的耐磨性能。

3 结论

试验研究在螺杆钻具电动机定子用橡胶配方中增添改性纳米碳化硅粉体或炭黑N440或分散预处理12687增硬树脂或调整硫黄用量来提高硫化胶弹性模量。结果表明:增添改性纳米碳化硅粉体,可以延长胶料的 t_{10} 和 t_{90} ,增大硫黄用量,可以缩短胶料的 t_{10} 和 t_{90} ;增添改性纳米碳化硅粉体的硫化胶弹性模量最高,增添炭黑N440的硫化胶弹性模量次之;增添改性纳米碳化硅粉体的硫化胶硬度、

表4 硫化胶的耐磨性能

项 目	配方A1	配方A2	配方A3	配方A4
磨耗前质量/g	65.501 7	66.498 8	65.782 4	66.253 6
磨耗后质量/g	65.404 4	66.012 2	65.499 7	65.789 1
磨耗质量损失/g	0.097 3	0.486 6	0.282 7	0.464 5

100%定伸应力和拉伸强度最高,拉断永久变形较小,磨损质量损失最小,满足设计要求。

参考文献:

- [1] 张洪宁. 高造斜率螺杆钻具提速技术研究与应[J]. 钻采工艺, 2018, 41(3): 16-19.
- [2] 中国石油和化学工业联合会. HG/T 4382—2012《螺杆钻具橡胶定子》[S]. 北京: 中华人民共和国工业和信息化部, 2012.
- [3] 崔升, 沈晓东, 肖苏. 高志强纳米碳化硅的表面改性和分散性研究[J]. 精细化工, 2008, 25(4): 318-320.
- [4] 朱万强. 炭黑研磨分散工艺的研究[J]. 涂料工业, 1999(2): 16-

17.

- [5] 刘玉田. 最佳自动化橡胶注射成型机[J]. 世界橡胶工业, 2009, 36(6): 42.
- [6] 钱天语, 刘春林, 刘杰, 等. 碳化硅和碳纤维对甲基乙烯基硅橡胶导热复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2016, 63(4): 231-234.
- [7] 游海军. 不同炭黑种类对丁腈橡胶性能的影响[J]. 胶体与聚合物, 2015, 33(9): 110-112.
- [8] 刘燕生, 潘革. 橡胶增硬剂-酚醛补强树脂[J]. 轮胎工业, 1996, 16(9): 519-522.
- [9] 高伟, 汪倩, 杨始燕, 等. 碳酸钙与碳化硅对室温硫化硅橡胶的补强作用[J]. 高分子学报, 2000(1): 1-4.

收稿日期: 2020-06-10

Study on High Elastic Modulus Rubber for Screw Drill

SONG Jian, LUO Xichao

(Beijing Petroleum Machinery Co., Ltd, Beijing 102206, China)

Abstract: The elastic modulus of the vulcanized rubber could be improved by adding modified nano silicon carbide powder, carbon black N440, dispersion pretreatment 12687 hardening resin, or adjusting the amount of sulfur in the rubber formula for the motor stator of the screw drill. The results showed that, the t_{10} and t_{90} of the compound could be prolonged by adding modified nano silicon carbide powder, and the t_{10} and t_{90} of the compound would be shortened by increasing the amount of sulfur. The elastic modulus of the vulcanizate with the addition of modified nano silicon carbide powder was the highest, followed by that of the vulcanizate with carbon black N440. The hardness, modulus at 100% elongation and tensile strength of the vulcanizate with modified nano silicon carbide powder were the highest, the permanent deformation at break was small, and the abrasion loss was minimal, which met the design requirements.

Key words: screw drill; motor stator; NBR; elastic modulus; modified nano silicon carbide powder; carbon black; hardening resin; sulfur

泰国批准橡胶保价计划 日前, 泰国内阁批准了该国第2阶段橡胶价格保证计划, 其总支出为24亿泰铢。该计划将很快开启, 橡胶的保证价格为每千克最高60泰铢。泰国国有农业和农业合作社银行(BAAC)将负责处理价格担保计划。

2019年10月, 泰国政府批准了第1阶段橡胶价格保证计划, 其预算为243亿泰铢, 惠及170万胶农; 第2阶段预提案预计将惠及180万胶农。

2020年上半年泰国天然橡胶产量为225万t, 较上年同期的230万t下降1.8%; 第2季度天然橡胶库存呈连续下降趋势, 截至6月天然橡胶库存量降至38.5万t, 同比和环比分别下降17%和27%。

(摘自《中国化工报》, 2020-08-31)

一种氢化丁腈橡胶母炼胶及其制备方法与应用 由北京化工大学和中国皮革制鞋研究院有限公司申请的专利(公布号 CN 110862593A, 公布日期 2020-03-06)“一种氢化丁腈橡胶母炼胶及其制备方法与应用”, 涉及的氢化丁腈橡胶(HNBR)母炼胶包含皮革和HNBR胶乳[皮革和HNBR胶乳的质量比为(1~6):20]。其制备方法为: 将皮革和HNBR胶乳在20~80℃下进行超声处理后, 在破乳剂作用下破乳沉胶制得产品。利用该HNBR母炼胶制得的HNBR复合材料具有良好的拉伸性能、抗撕裂性能和耐磨性能等, 且成本大幅降低。

(本刊编辑部 赵敏)