

## 应用理论

# 在原油中老化的螺杆泵定子氢化丁腈橡胶胶料的性能变化研究

张子成,王超,梁刚,赵文军,谈金祝\*

(南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211816)

**摘要:**研究在原油中老化的螺杆泵定子氢化丁腈橡胶(HNBR)胶料的性能变化。结果表明:随着老化时间的延长,在25℃原油中老化的HNBR胶料的邵尔A型硬度先减小后增大、损耗因子( $\tan\delta$ )减小;在60和100℃原油中老化的HNBR胶料的邵尔A型硬度和 $\tan\delta$ 增大;在25,60和100℃原油中老化的HNBR胶料的拉伸强度和撕裂强度减小;在25和60℃原油中老化的HNBR胶料的拉伸伸长率减小、压缩永久变形先减小后增大,在100℃原油中老化的HNBR胶料的拉伸伸长率和压缩永久变形增大。随着老化温度的升高和老化时间的延长,HNBR胶料在25%压缩应变下的压缩应力减小,但相对于老化时间,老化温度对HNBR胶料的压缩应力影响较大。

**关键词:**氢化丁腈橡胶;老化;拉伸性能;压缩应力-应变;螺杆泵定子

**中图分类号:**TQ333.7

**文献标志码:**A

**文章编号:**1000-890X(2024)02-0095-06

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2024.02.0095



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

螺杆泵是输送介质的重要机械设备,广泛应用于石油、化工、建筑等行业。其因对介质的粘性不敏感、输送介质时不形成涡流等特点,被广泛用于开采原油粘度较高、含砂量较大的油田中<sup>[1-2]</sup>。在采油过程中,螺杆泵定子极易发生机械损伤,影响其使用安全和工作寿命。

氢化丁腈橡胶(HNBR)具有耐高温、高抗压以及优异的密封性能和耐磨性能,常被用于制作螺杆泵定子<sup>[3-4]</sup>。当前已有不少关于螺杆泵定子胶料的研究。贺日东等<sup>[5]</sup>研究了螺杆泵定子丁腈橡胶(NBR)胶料的制备和性能,结果表明温度对NBR胶料的物理性能有显著影响,随着温度的升高,NBR胶料的拉伸强度明显减小,压缩应力松弛率先快速减小,随后逐渐增大。刘欣等<sup>[6]</sup>研究了HNBR胶料的压缩力学性能,结果表明对HNBR胶料的压缩力学性能影响最大的因素

为补强体系,其次为硫化温度,再次为硫化体系,据此确定了HNBR胶料的优化配方。同时HNBR胶料在不同环境下的老化损伤也有不少报道。王超等<sup>[7]</sup>研究了HNBR胶料在氯化钙溶液环境下的物理与化学损伤。C. R. SHENG等<sup>[8]</sup>研究了以过氧化物作为硫化剂的HNBR胶料的物理性能和耐热性能。B. ALCOCK等<sup>[9]</sup>研究了HNBR胶料在原油中老化的交联密度和溶胀性能变化,结果表明在原油中老化会导致HNBR胶料的交联密度增大,且老化(浸泡)时间越长,其干燥速度越慢。C. J. NORRIS等<sup>[10]</sup>研究了HNBR胶料在酸性气体环境下老化后的性能变化。D. Z. ZENG等<sup>[11]</sup>研究了CO<sub>2</sub>分压对HNBR胶料和氟橡胶胶料性能的影响,结果表明在CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CH<sub>4</sub>环境下,氟橡胶胶料比HNBR胶料具有更好的耐腐蚀性能和密封性能。

**作者简介:**张子成(1998—),男,江苏南通人,南京工业大学在读硕士研究生,主要从事新能源技术及装备的研究。

**\*通信联系人**(tjznjut@njut.edu.cn)

**引用本文:**张子成,王超,梁刚,等.在原油中老化的螺杆泵定子氢化丁腈橡胶胶料的性能变化研究[J].橡胶工业,2024,71(2):95-100.

**Citation:**ZHANG Zicheng,WANG Chao,LIANG Gang,et al. Study on variation of properties of HNBR compounds for stator of screw pump aged in crude oil[J]. China Rubber Industry, 2024, 71 (2) : 95-100.

目前,有关原油环境对螺杆泵定子HNBR胶料的物理性能的影响研究较少,为此本工作研究在原油中老化的HNBR胶料的性能变化,以期在螺杆泵在原油环境下的安全和稳定运行奠定基础。

## 1 实验

### 1.1 原材料

HNBR(丙烯腈含量为34%),德国朗盛化学(中国)有限公司产品;炭黑N330,上海品氟实业有限公司产品;偶联剂KH570改性的纳米氧化铝(粒径为10 nm,以下简称纳米氧化铝),上海超威纳米科技有限公司产品;硬脂酸、促进剂DM和促进剂TMTD,上海京华化工有限公司产品;氧化锌、防老剂4010NA和硫黄,安徽立信橡胶有限公司产品。

原油来自Pazflor油田,20℃时密度为 $0.8973 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,碳元素质量分数为0.865 72,氢元素质量分数为0.127 89,硫和氮元素质量分数分别为 $4 \times 10^{-3}$ 和 $1.19 \times 10^{-3}$ ,镍、钒、铁、钠和钙质量分数分别为 $15.3 \times 10^{-6}$ , $6.2 \times 10^{-6}$ , $5.2 \times 10^{-6}$ , $3.2 \times 10^{-6}$ 和 $2.2 \times 10^{-6}$ 。

### 1.2 试验配方

试验配方(用量/份)为:HNBR 100,炭黑N330 62,纳米氧化铝 18,硬脂酸 1,氧化锌 5,防老剂4010NA 2,硫黄 0.5,促进剂DM 3,促进剂TMTD 0.3。

### 1.3 主要设备和仪器

HTS-200A型邵氏硬度计,上海精密仪器仪表有限公司产品;MZ-3010型开炼机、MZ-3012型平板硫化机、MZ-4000D1型万能材料试验机和MZ-4020型橡胶压缩变形试验器,江苏明珠试验机械有限公司产品。

### 1.4 试样制备

#### 1.4.1 胶料的混炼和硫化

将HNBR置于开炼机上塑炼,其包前辊后分别加入炭黑、纳米氧化铝、促进剂和防老剂等,为了防止在高温高压下胶料焦烧,最后加入硫黄,胶料混炼均匀后打三角包并薄通5次后下片。

混炼胶停放24 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃/12 MPa×457 s。

#### 1.4.2 试样在原油中浸泡(老化)

按照GB/T 1690—2010调节温度控制箱(保温

炉),使其内部温度稳定在25,60,100℃,将HNBR胶料试样分别浸入盛有原油的玻璃容器中,将容器放入保温炉内分别老化7,14,28 d,取出容器后待原油温度降至室温,用镊子夹出试样,采用无水乙醇清洗试样,并将试样放入烘箱干燥24 h,得到原油浸泡后的HNBR胶料,也称老化后的HNBR胶料。

### 1.5 性能测试

(1)邵尔A型硬度:采用邵氏硬度计按照GB/T 531.1—2008进行测试。

(2)拉伸性能:采用万能材料试验机按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3)撕裂性能:采用万能材料试验机按照GB/T 529—2008进行测试,拉伸速率为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(4)压缩永久变形:采用压缩永久变形试验器按照GB/T 7759—2015进行测试,压缩率为25%。

(5)压缩应力-应变曲线:采用万能材料试验机按照GB/T 7757—2009进行测试,试样直径为 $(29.0 \pm 0.5) \text{ mm}$ ,高度为 $(12.5 \pm 0.5) \text{ mm}$ ,加载速率为 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,压缩率为25%。1个试验周期进行4次加载与卸载,前3次加载与卸载的目的是机械调节,最后1次加载与卸载的试验数据作为最终试验数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 邵尔A型硬度

HNBR胶料在25,60和100℃原油中分别老化0,7,14和28 d,其邵尔A型硬度变化如图1所示。

从图1可以看出,随着老化时间的延长,在25℃原油中老化的HNBR胶料的邵尔A型硬度先减小后增大。这是因为当老化时间较短时,HNBR分子链的再交联尚未发生或程度较小,主要发生HNBR胶料的配合剂溶解,故HNBR胶料的硬度减小;随着老化时间的延长,HNBR胶料的配合剂溶解程度减小以及HNBR分子链再交联程度增大,故HNBR胶料的硬度增大。

从图1还可以看出,随着老化时间的延长,在60和100℃原油中老化的HNBR胶料的邵尔A型硬度增大,且在相同老化时间下,在100℃原油中老

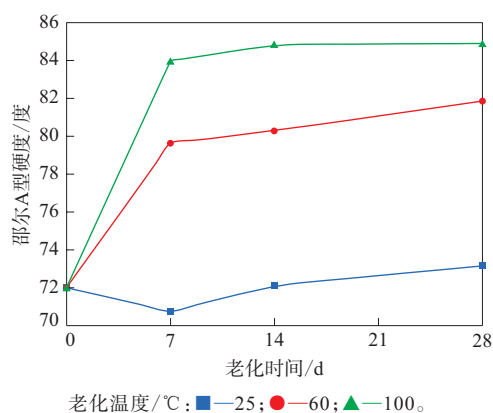


图1 在原油中老化的HNBR胶料的邵尔A型硬度变化  
Fig. 1 Variations of Shore A hardnesses of HNBR compounds aged in crude oil

化的HNBR胶料的邵尔A型硬度增幅最大,在25℃原油中老化的HNBR胶料的邵尔A型硬度增幅最小。

## 2.2 拉伸性能

HNBR胶料在25, 60和100℃的原油中分别老化0, 7, 14和28 d,其拉伸强度和拉断伸长率变化分别如图2和3所示。

从图2可以看出:随着老化时间的延长,在25, 60和100℃原油中老化的HNBR胶料的拉伸强度减小;在相同老化时间下,在100℃原油中老化的HNBR胶料的拉伸强度降幅最大,在25℃原油中老化的HNBR胶料的拉伸强度降幅最小。这是因为在较高的温度下,HNBR分子链间易形成更多再交联键,造成HNBR胶料的HNBR分子链承受的应力分布不均匀,因此随着老化温度的升高,HNBR

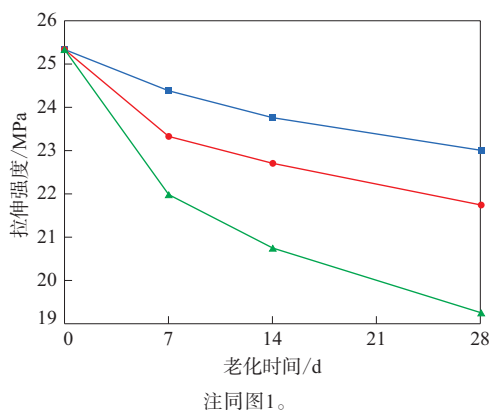


图2 在原油中老化的HNBR胶料的拉伸强度变化  
Fig. 2 Variations of tensile strengths of HNBR compounds aged in crude oil

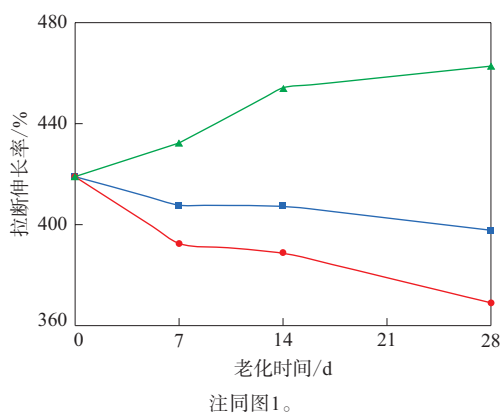


图3 在原油中老化的HNBR胶料的拉断伸长率变化  
Fig. 3 Variations of elongations at break of HNBR compounds aged in crude oil

胶料的拉伸强度减小<sup>[12-15]</sup>。随着老化时间的延长,HNBR胶料的HNBR分子链应力分布不均匀加剧,因此HNBR胶料的拉伸强度减小。

从图3可以看出:随着老化时间的延长,在25和60℃原油中老化的HNBR胶料的拉断伸长率减小,在100℃原油中老化的HNBR胶料的拉断伸长率增大;在相同老化时间下,在25℃原油中老化的HNBR胶料的拉断伸长率大于在60℃原油中老化的HNBR胶料,这是因为在60℃原油中老化的HNBR胶料形成较多的再交联键,限制了HNBR分子链的运动。

## 2.3 撕裂强度

HNBR胶料在25, 60和100℃的原油中老化0, 7, 14和28 d,其撕裂强度变化如图4所示。

从图4可以看出:随着老化时间的延长,在不同温度原油中老化的HNBR胶料的撕裂强度均减

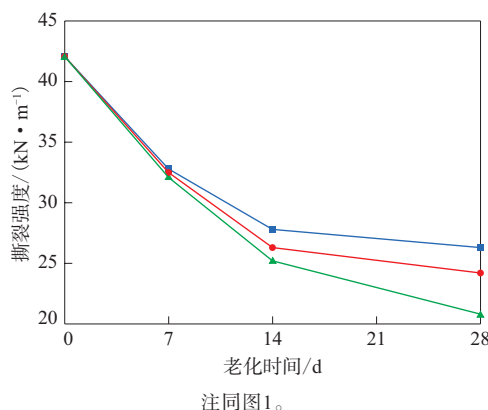


图4 在原油中老化的HNBR胶料的撕裂强度变化  
Fig. 4 Variations of tear strengths of HNBR compounds aged in crude oil

小;随着老化温度的升高,在原油中老化的HNBR胶料的撕裂强度也减小。这是因为在温度较高的原油中,HNBR胶料的配合剂析出较为严重,破坏了交联网络结构,致使当受到外力作用时,HNBR胶料的补强剂与HNBR分子链间形成的交联点容易被破坏;同理,老化时间越长,HNBR胶料的配合剂析出越多,因此HNBR胶料的撕裂强度越小。

## 2.4 压缩性能

HNBR胶料在25,60和100℃的原油中分别老化0,7,14和28 d,其压缩永久变形变化如图5所示。

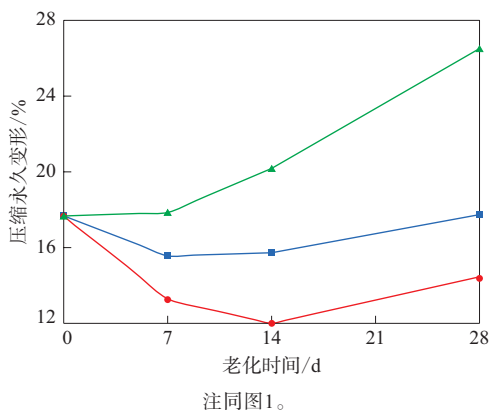


图5 在原油中老化的HNBR胶料的压缩永久变形变化  
Fig. 5 Variations of compression sets of HNBR compounds aged in crude oil

从图5可以看出:随着老化时间的延长,在25和60℃原油中老化的HNBR胶料的压缩永久变形先减小后增大,其中在60℃原油中老化的HNBR胶料的压缩永久变形从老化14 d后开始增大;在100℃原油中老化的HNBR胶料的压缩永久变形增大。在相同老化时间下,100℃原油中老化的HNBR胶料的压缩永久变形最大,在60℃原油中老化的HNBR胶料最小,这是因为在60℃原油中老化的HNBR分子链的相对滑移受到限制,因而交联点未被破坏,即胶料的交联网络结构相对完好。

HNBR胶料在25,60和100℃的原油中老化28 d,其压缩应力-应变曲线如图6所示。

从图6可以看出:随着老化温度的升高,HNBR胶料在25%压缩应变下的压缩应力减小;与未老化的HNBR胶料相比,在25,60和100℃原油中老化的HNBR胶料在25%压缩应变下的压缩应力分别

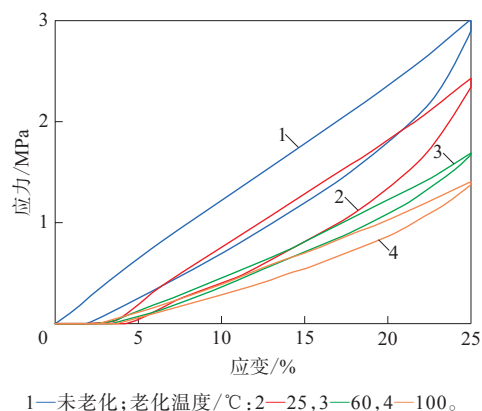


图6 在原油中老化28 d的HNBR胶料的压缩应力-应变曲线变化

Fig. 6 Variations of compressive stress-strain curves of HNBR compounds aged in crude oil

减小19.39%,44.24%和53.31%。

HNBR胶料在100℃的原油中老化0,7,14和28 d,其压缩应力-应变曲线如图7所示。

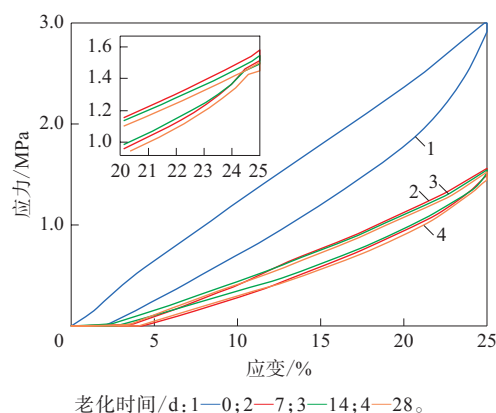


图7 在100℃原油中老化的HNBR胶料的压缩应力-应变曲线变化

Fig. 7 Variations of compressive stress-strain curves of HNBR compounds aged in 100℃ crude oil

从图7可以看出:随着老化时间的延长,HNBR胶料在25%压缩应变下的压缩应力减小;与未老化的HNBR胶料相比,在原油中老化的HNBR胶料在25%压缩应变下的压缩应力分别减小48.89%,50.00%,51.63%。

从图6和7还可以看出,将在不同原油温度、不同老化时间下HNBR胶料在25%压缩应变下的压缩应力对比,原油温度对HNBR胶料的压缩应力影响较大。这是因为温度对胶料的橡胶内部分子链运动活性影响较大,温度越高,橡胶分子链运动活性越大。

压缩应力-应变曲线包括加载和卸载曲线。加载和卸载曲线下的面积分别对应加载能量和恢复能量。损耗因子( $\tan\delta$ )为磁滞回线面积(加载曲线面积与卸载曲线面积之差)与加载曲线面积的比值,其表征材料的损失能量占加载能量的比值。HNBR胶料在25, 60和100℃的原油中老化0, 7, 14和28 d,其 $\tan\delta$ 变化如图8所示。

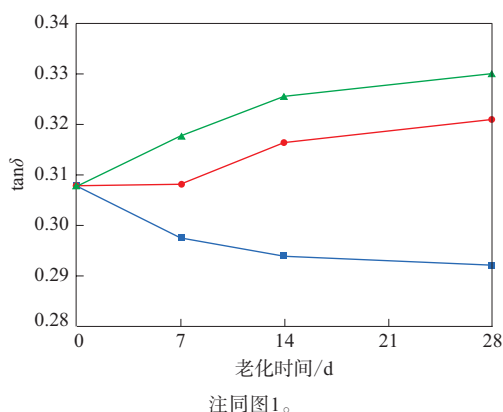


图8 在原油中老化的HNBR胶料的 $\tan\delta$ 变化  
Fig. 8 Variations of  $\tan\delta$  of HNBR compounds aged in crude oil

从图8可以看出:随着老化时间的延长,在25℃原油中老化的HNBR胶料的 $\tan\delta$ 减小,表明HNBR胶料在往复压缩过程中能量损失减小;在60和100℃原油中老化的HNBR胶料的 $\tan\delta$ 增大,且在100℃原油中老化的HNBR胶料更大。这是因为在25℃原油中HNBR胶料的损伤程度小于其再交联的修复程度,即在往复压缩过程中,HNBR胶料的网络结构由于受限程度较低,HNBR分子链更容易伸展,网络结构不易被破坏,因此当加载力消除时,胶料更易恢复到原来的状态,所消耗的能量就较小;在60和100℃原油中,由于高温造成HNBR胶料的HNBR分子链易发生再交联,限制了HNBR分子链的运动,使得网络结构在外力的作用下更易被破坏,造成消耗的能量较大。

### 3 结论

(1)随着老化时间的延长,在25℃原油中老化的HNBR胶料的邵尔A型硬度先减小后增大、 $\tan\delta$ 减小;在60和100℃原油中老化的HNBR胶料的邵尔A型硬度和 $\tan\delta$ 增大;在25, 60和100℃原油中老化的HNBR胶料的拉伸强度和撕裂强度减小;在25

和60℃原油中老化的HNBR胶料的拉断伸长率减小、压缩永久变形先减小后增大,在100℃原油中老化的HNBR胶料的拉断伸长率和压缩永久变形增大。

(2)随着老化温度的升高,HNBR胶料在25%压缩应变下的压缩应力减小;随着老化时间的延长,HNBR胶料在25%压缩应变下的压缩应力减小;与老化时间相比,老化温度对HNBR胶料的压缩应力影响更大。

### 参考文献:

- [1] YU P, HE H, JIANG C, et al. Enhanced oil resistance and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/lignin composites modified by epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(4): 446-461.
- [2] 孙延安. 等壁厚定子螺杆泵采油配套技术[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2008.  
SUN Y A. Matching technology for oil production with constant wall thickness stator screw pump[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2008.
- [3] 王慧明. 丁腈橡胶在原油介质中的溶胀老化及耐磨损性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2015.  
WANG H M. Study on swelling aging and wear resistance of nitrile rubber in crude oil[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2015.
- [4] MODY R, GERRARD D, GOODSON J. Elastomers in the oil field[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2013, 86(3): 449-469.
- [5] 贺日东, 谈金祝. 螺杆泵定子橡胶材料制备及力学性能研究[J]. 化工机械, 2017, 44(5): 492-496, 557.  
HE R D, TAN J Z. The preparation of stator rubber materials and discussion of their mechanical properties for screw pumps[J]. Chemical Engineering & Machinery, 2017, 44(5): 492-496, 557.
- [6] 刘欣, 谈金祝, 张武建, 等. 螺杆泵定子氢化丁腈橡胶材料的制备与压缩力学性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2020, 42(5): 580-585.  
LIU X, TAN J Z, ZHANG W J, et al. Preparation and compressive mechanical properties of hydrogenated nitrile rubber material for screw pump stator[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2020, 42(5): 580-585.
- [7] 王超, 谈金祝, 刘欣, 等. 氯化钙溶液环境下单螺杆泵定子材料的损伤研究[J]. 流体机械, 2021, 49(3): 27-33.  
WANG C, TAN J Z, LIU X, et al. Research on degradation of single screw pump stator material in calcium chloride solution environments[J]. Fluid Machinery, 2021, 49(3): 27-33.
- [8] SHENG C R, HU Z W, MARTIN H, et al. Effect of a small amount of sulfur on the physical and mechanical properties of peroxide-cured fully saturated HNBR compounds[J]. Journal of Applied Polymer

- Science, 2015, 132 (10) : 56–75.
- [9] ALCOCK B, JØRGENSEN J K. The mechanical properties of a model hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) following simulated sweet oil exposure at elevated temperature and pressure[J]. Polymer Testing, 2015, 46: 50–58.
- [10] NORRIS C J, HALE M, BENNETT M. Composition and property changes of HNBR and FKM elastomers after sour gas aging[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2016, 45 (6) : 239–246.
- [11] ZENG D Z, DONG B J, QI Y D, et al. On how CO<sub>2</sub> partial pressure on corrosion of HNBR rubber O-ring in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CH<sub>4</sub> environment[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46 (11) : 8300–8316.
- [12] 王冠中, 田帅承, 刘红天, 等. 单甲基丙烯酸锌增强丁腈及氢化丁腈橡胶复合材料的热氧老化研究[J]. 化学工程师, 2015 (7) : 1–4, 11.
- WANG G Z, TIAN S C, LIU H T, et al. Thermal oxidative aging behaviors of NBR and HNBR composites reinforced by hydroxyl zinc monomethacrylate[J]. Chemical Engineer, 2015 (7) : 1–4, 11.
- [13] 向宇, 吴俊, 张晓辉, 等. 碳纳米管在氢化丁腈橡胶密封制品中的应用[J]. 橡胶科技, 2019, 17 (8) : 462–466.
- XIANGYU, WU J, ZHANG X H, et al. Application of carbon nanotubes in hydrogenated nitrile butadiene rubber sealing products[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17 (8) : 462–466.
- [14] 薛琰, 徐向荣, 黄浩, 等. 基于橡胶加工分析仪研究氢化丁腈橡胶结构参数与力学性能的相关性[J]. 橡胶工业, 2021, 68 (9) : 643–649.
- XUE Y, XU X R, HUANG H, et al. Study on correlation between structure parameters and mechanical properties of HNBR based on RPA[J]. China Rubber Industry, 2021, 68 (9) : 643–649.
- [15] 王世杰, 孙小涵, 杨斌, 等. HNBR与DBP共混物玻璃化温度及机械性能分子模拟[J]. 沈阳工业大学学报, 2020, 42 (5) : 526–531.
- WANG S J, SUN X H, YANG B, et al. Molecular simulation for glass transition temperature and mechanical properties of HNBR and DBP blend[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2020, 42 (5) : 526–531.

收稿日期: 2023–11–16

## Study on Variations of Properties of HNBR Compounds for Stator of Screw Pump Aged in Crude Oil

ZHANG Zicheng, WANG Chao, LIANG Gang, ZHAO Wenjun, TAN Jinzhu

(Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** The variations of the properties of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) compounds for the stator of screw pumps aged in crude oil were studied. The results showed that with the prolongation of the aging time, the Shore A hardness of the HNBR compound aged in crude oil at 25 °C first decreased and then increased, and the loss factor ( $\tan\delta$ ) decreased. The Shore A hardnesses and  $\tan\delta$  of HNBR compounds aged in crude oil at 60 and 100 °C increased. The tensile strengths and tear strengths of HNBR compounds aged in crude oil at 25, 60 and 100 °C decreased. The elongations at break of HNBR compounds aged in crude oil at 25 and 60 °C decreased, and the compression sets first decreased and then increased. The elongation at break and compression set of HNBR compound aged in 100 °C crude oil increased. With the increase of the aging temperature and the prolongation of the aging time, the compressive stress of the HNBR compound at 25% compressive strain decreased. Compared to the aging time, the aging temperature had a significant impact on the compressive stress of HNBR compounds.

**Key words:** HNBR; aging; tensile property; compressive stress-strain; stator of screw pump

### 专利

由江苏亨通电力电缆有限公司申请的专利(公布号 CN 117264313A, 公布日期 2023–12–22)“一种电缆护套胶料及其制备方法和应用”, 提供一种电缆护套胶料制备方法和应用特性。电缆护套胶料组分包括聚氨酯弹性体、乙烯-醋酸乙

烯共聚物、氢化丁腈橡胶、丁苯橡胶、改性氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、耐热填料、相容剂、助交联剂、阻燃改性剂、防老剂、抗氧剂和润滑剂。本发明电缆护套胶料具有力学性能优、耐高温和耐低温性能好、柔韧、无卤阻燃、耐候等特点。

(信息来源于国家知识产权局)