

氢化丁腈橡胶在油田介质中的性能变化

杜 斌¹, 闫功臣², 李伟东², 牟 达³, 张玉显³

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206; 2. 中国石油华南化工销售分公司, 广东 广州 510000; 3. 中国石油广西石化分公司, 广西 钦州 535000)

摘要:研究氢化丁腈橡胶(HNBR, 丙烯腈质量分数为0.44)在0[#]柴油、油基钻井液、水、水基钻井液中的溶胀性能以及在这4种介质中浸泡后HNBR的物理性能变化。结果表明: HNBR在0[#]柴油中的体积变化率较小, 在油基钻井液、水和油基钻井液中的体积变化率较大; 随着浸泡时间延长, HNBR在不同介质中的体积变化率均逐渐增大并达到溶胀平衡, 当浸泡时间超过48 h后, 体积变化率又逐渐下降; 随着温度升高, HNBR的体积变化率逐渐增大, 当温度超过120 ℃后, 溶胀速率迅速增大; HNBR在0[#]柴油和水中浸泡150 ℃×48 h后物理性能变化较小, 在水基和油基钻井液中浸泡后物理性能变化较大。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 油田介质; 浸泡; 溶胀性能; 物理性能

中图分类号: TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2018)00-00-04

随着我国浅层油气资源的不断枯竭, 深层油气资源已成为我国重要的战略能源。为满足不断增长的能源需求, 深层油气资源的勘探开发进程日益加快, 深井与超深井数量逐年增加。随着钻井深度增大, 井温升高至150 ℃, 有些特殊区块井底温度甚至超过175 ℃, 因此对油田用橡胶制品的耐高温和耐介质性能要求越来越苛刻。丁腈橡胶(NBR)耐受温度约为120 ℃, 氢化丁腈橡胶(HNBR)耐受温度可达150 ℃以上, 在150 ℃左右的油和化学介质中仍然保持良好的物理性能, 可以用于生产油田用橡胶制品^[1-5]。但是HNBR制品在井下介质中使用一段时间后容易降解, 从而使制品物理性能逐渐降低, 如硬度增大, 拉伸强度和拉伸伸长率减小, 最终完全丧失使用价值^[6-11]。因此, 研究HNBR在油田介质中的性能变化十分必要。

本工作主要研究高丙烯腈含量HNBR在不同介质、不同浸泡时间和不同温度下的溶胀性能, 并考察HNBR在不同介质中浸泡后的物理性能变化, 为油田用HNBR橡胶制品胶料的配方设计提供参考。

作者简介: 杜斌(1986—), 男, 北京人, 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院工程师, 硕士, 主要从事合成树脂及橡胶的性能和应用研究。

E-mail: raul_21317@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号1010, 丙烯腈质量分数为0.44, 日本瑞翁公司产品; 炭黑N236, 青岛赢创德固赛公司提供。

1.2 配方

HNBR 100, 炭黑N236 50, 硬脂酸锌 2, 防老剂RD 1, 助交联剂TAIC 1, 硫化剂DCP 3。

1.3 试样制备

生胶在双辊开炼机上塑炼, 胶料在密炼机中混炼, 混炼时依次加入炭黑N236、硬脂酸锌、防老剂RD, 混炼均匀后排胶, 在开炼机上加入助交联剂TAIC和硫化剂DCP, 打三角包、薄通10次, 适当调节辊距打卷以排除气体, 将辊距调为3 mm, 下片。

胶料采用两段硫化, 一段硫化条件为160 ℃×40 min, 二段硫化条件为150 ℃×8 h。

1.4 性能测试

邵尔A型硬度按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)》进行测试。拉伸性能按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。耐介质老化性能按GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 HNBR溶胀性能影响因素

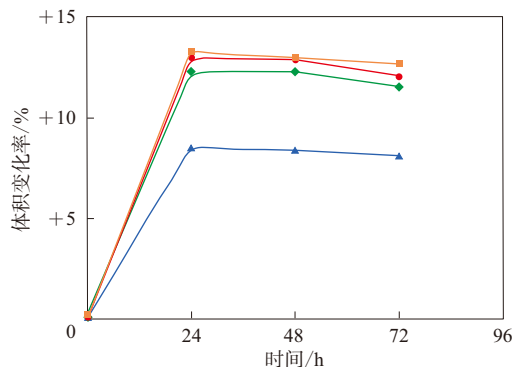
2.1.1 介质

本工作选用模拟油田介质的0#柴油、油基钻井液、水、水基钻井液4种介质,研究其对HNBR性能的影响。油田用橡胶制品对耐油性能的要求较高,故本工作选用高丙烯腈含量HNBR。

HNBR在0#柴油、油基钻井液、水、水基钻井液中浸泡 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 后的体积变化率分别为 $+8.4\%$ 、 $+12.9\%$ 、 $+12.3\%$ 、 $+13.0\%$ 。可以看出,HNBR在油基钻井液中的体积变化率大于在0#柴油中的体积变化率。分析原因,虽然高丙烯腈含量HNBR的耐油性能较好,但是油基钻井液中含有多种成分,在一定程度上会增大HNBR的溶胀。HNBR在水和水基钻井液中的体积变化率相差不大,在水基钻井液中的体积变化率略大。

2.1.2 浸泡时间

浸泡时间对HNBR在不同介质中的体积变化率($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)的影响如图1所示。



介质: ▲—0#柴油; ●—油基钻井液; ◆—水; ■—水基钻井液。

图1 不同浸泡时间的HNBR体积变化率($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)

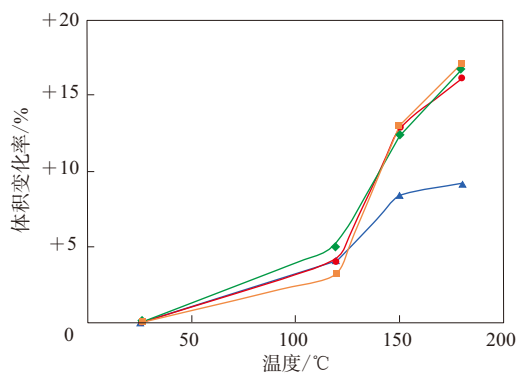
从图1可以看出,浸泡时间约为48 h时HNBR达到溶胀平衡,超过48 h后HNBR体积变化率减小。分析原因,随着胶料与介质接触时间的延长,胶料体积变化率增大,当不再吸收介质时胶料体积变化率趋于稳定,即达到溶胀平衡;如果浸泡时间继续延长,介质可能将胶料中的配合剂或者橡胶降解产生的小分子物质抽出,导致胶料体积变化率减小。

2.1.3 温度

不同温度下浸泡48 h后HNBR的体积变化率

如图2所示。

从图2可以看出,随着温度的升高,HNBR的体积变化率逐渐增大,当温度超过 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,溶胀速率迅速增大,HNBR在0#柴油中的溶胀速率远小于其他3种介质,这与HNBR的高丙烯腈含量有关。HNBR在油中的溶胀行为受丙烯腈含量的影响较大,高丙烯腈含量HNBR即使在很高的温度下也可以保持较低的溶胀率,而且高极性橡胶对非极性油类有很好的稳定性。油基钻井液和水基钻井液中存在极性小分子,会与橡胶中的活泼基团反应,从而引起橡胶大分子中的化学键和次价键破坏,随着温度升高,化学反应速率迅速增大,也加速了介质向橡胶分子的扩散。



注同图1。

图2 不同温度下浸泡48 h后HNBR的体积变化率

2.2 HNBR在不同介质中浸泡后物理性能变化

HNBR在不同介质中浸泡后物理性能变化如表1所示。

表1 HNBR在不同介质中浸泡后物理性能变化

项 目	浸泡前	150 °C × 48 h 浸泡后			
		0#柴油	油基钻井液	水	水基钻井液
邵尔A型硬度/度	78	73	70	72	67
100%定伸应力/MPa	5.3	4.1	3.8	5.0	3.9
拉伸强度/MPa	31.8	30.7	25.9	30.3	26.3
拉断伸长率/%	386	353	358	336	340

从表1可以看出,与浸泡前性能相比,HNBR在0#柴油、油基钻井液、水和水基钻井液介质中浸泡 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 48\text{ h}$ 后硬度下降率分别为6.4%、10.3%、7.7%和14.1%,拉伸强度下降率分别为3.5%、18.6%、4.7%和17.3%,拉断伸长率下降率分别为8.5%、13.5%、12.9%和11.9%。由此可见,HNBR

在0#柴油和水中浸泡后物理性能变化较小,在油基钻井液和水基钻井液中浸泡后物理性能变化相对较大。

通常,橡胶中极性强的组分含量越大,分子间的作用力越大,橡胶的耐油性能越好。HNBR丙烯腈含量高时,非极性油对橡胶基体的扩散减弱,橡胶溶胀度很低,油品对橡胶基体的侵蚀程度较小,此时橡胶主要受到高温热老化作用,由于高饱和度和HNBR可长期耐受150℃的高温,因此HNBR在150℃的0#柴油中浸泡后物理性能变化较小。

橡胶吸水机理与橡胶在油或有机溶剂中的溶胀机理完全不同,橡胶饱和吸水量与橡胶分子的化学结构关系不大,主要受硫化胶中所含的可溶性杂质和橡胶的体积模量所支配。本工作所选HNBR交联密度较高,体积模量较高,对水的扩散渗透抵抗能力较强。因此HNBR在过热水中的物理性能变化也较小。

水基钻井液或油基钻井液的组分均比较复杂,其中的某些小分子对橡胶基体有破坏作用,这些小分子向橡胶内部渗透,然后与橡胶中的基团反应,引起橡胶大分子中的化学键和次价键破坏。因此HNBR在水基钻井液和油基钻井液中高温浸泡后拉伸性能下降率较大。

3 结论

(1) HNBR在不同介质中的体积变化率有所差异,在0#柴油中的体积变化率较小,但在油基钻井液、水和水基钻井液中的体积变化率相对较大。

(2) 随着浸泡时间延长,HNBR在不同介质中的体积变化率均逐渐增大并达到溶胀平衡,当浸泡时间超过48 h后,体积变化率又逐渐减小。

(3) 随着温度的升高,HNBR的体积变化率逐渐增大,当温度超过120℃后,溶胀速率迅速增大。HNBR在0#柴油中的溶胀速率较大。

(4) HNBR在0#柴油和水中浸泡(150℃×48 h)后的物理性能变化较小,而在油基钻井液和水基钻井液中浸泡后物理性能变化较大。

参考文献:

- [1] 郭建伟. 高性能氢化丁腈橡胶的研究与进展[J]. 化工进展, 2001, 20(8): 31-34.
- [2] John E D, Campomizz E C, Achten D. HNBR for Use in Oil Field Applications[J]. Rubber World, 2007, 236(8): 28-37.
- [3] Chaudhry R A, Hussein I A, Amin M B, et al. Influence of Molecular Parameters and Processing Conditions on Degradation of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(4): 1432-1441.
- [4] Thavamani P, Khastgir D. Compatible Blends of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Hydrogenated Nitrile Rubber[J]. Advances in Polymer Technology, 2004, 23(1): 5-17.
- [5] 周阳, 邹华, 冯子星, 等. 氢化丁腈橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业, 2017, 64(3): 186-191.
- [6] 李敏. 氢化丁腈橡胶性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2002, 29(1): 2-13.
- [7] Hashimoto K, Watanabe N, Yoshioka A, et al. Highly Aaturated Nitrile—a New High Temperature[J]. Chemical Resistant Elastomer Rubber World, 1984, 190(2): 32-47.
- [8] Hashimoto K, Todanio Y. Handbook of Elastomers[M]. New York: Marcel Dekker Inc., 1988: 741-757.
- [9] Nakagawa T, Toya T. Ozone Resistance of Highly Saturated Nitrile Rubber (HNBR) [J]. Journal of Elastomers and Plastics, 1992, 24(3): 240-261.
- [10] 张防, 郭强. 氢化丁腈橡胶及其应用研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2001, 22(2): 54-57.
- [11] 欧阳春发, 宇涛. 硫化体系对氢化丁腈胶热氧老化性能的影响[J]. 弹性体, 2011, 21(5): 26-29.

收稿日期: 2018-09-22

Study on Aging Behavior of Hydrogenated Nitrile Rubber for Oil Field in Various Medium

DU Bin¹, YANG Gongchen², LI Weida², MOU Da³, ZHANG Yuxian³

(1. Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Beijing 100195, China; 2. PetroChina South China Chemicals Marketing Company, Guangzhou 510000, China; 3. Petrochina Guangxi Petrochemical Company, Qinzhou 535000, China)

Abstract: The swelling and physical properties of hydrogenated nitrile rubber (HNBR, mass fraction of acrylonitrile was 0.44) in 4 kinds of medium such as 0# diesel oil, oil based drilling fluid, water and water

based drilling fluid were studied. The results showed that the volume change rate of HNBR in 0[#] diesel oil was small, and that of HNBR in oil based drilling fluid, water and water based drilling fluid were large. With the soaking time prolonging, the volume change rate of HNBR in different medium increased gradually and reached the equilibrium of swelling. The volume change rate decreased gradually when the soaking time exceeds 48 h. With the increase of temperature, the volume change rate of HNBR increased gradually. When the temperature exceeded 120 °C, the swelling rate increased rapidly. The physical properties of HNBR changed slightly after soaking in 0[#] diesel oil and water at 150 °C for 48 hours, and changed greatly after soaking in water based and oil based drilling fluids.

Key words: hydrogenated nitrile rubber; oil field medium; soak; swelling property; physical property