



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105199208 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201510763313. 7

(22) 申请日 2015. 11. 10

(71) 申请人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路 88 号

(72) 发明人 石国军 袁月

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 卢亚丽

(51) Int. Cl.

C08L 23/06(2006. 01)

C08K 13/06(2006. 01)

C08K 9/06(2006. 01)

C08K 3/38(2006. 01)

C08K 7/24(2006. 01)

C08K 5/098(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种用于抽油杆接箍的超高分子量聚乙烯复合材料的生产方法

(57) 摘要

一种用于抽油杆接箍的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)复合材料的生产方法,涉及油田油气开发技术领域。该方法是将超高分子量聚乙烯、偶联的氮化硼、膨胀石墨、硬脂酸钙和抗氧剂于高速粉碎机中混合均匀,然后模压成型,制得UHMWPE耐磨耐温材料。通过本发明制备的UHMWPE复合材料具有一定的韧性,其粉料在适当的条件下能很好地外衬于抽油杆接箍外侧,在使用条件下能够紧贴抽油杆接箍的外表面,并且不脱落,具有一定的耐温性、良好的耐磨性和硬度、以及耐其它井下物理化学环境的性能。

1. 一种用于抽油杆接箍的超高分子量聚乙烯复合材料的生产方法,其特征在于先将超高分子量聚乙烯、偶联的氮化硼、膨胀石墨、硬脂酸钙和抗氧剂于高速粉碎机中混合均匀,再将混合料在液压机上压片,在平板硫化机上冷压成型,得到耐磨耐温材料。

2. 根据权利要求1所述生产方法,其特征在于所述超高分子量聚乙烯、偶联氮化硼、膨胀石墨、硬脂酸钙和抗氧剂的混合质量比为 100 : 0.1 ~ 10 : 1 ~ 3 : 0.5 ~ 2 : 0.3 ~ 1。

3. 根据权利要求1或2所述生产方法,其特征在于所述超高分子量聚乙烯的分子量为 2,000,000 ~ 6,000,000。

4. 根据权利要求1或2所述生产方法,其特征在于将硅烷偶联剂 KH-560 溶于丙酮溶液中,再将氮化硼置于硅烷偶联剂 KH-560 的丙酮溶液中,经搅拌使丙酮液体挥发后,再于 80℃ 温度下烘干,得到偶联的氮化硼。

5. 根据权利要求1或2所述生产方法,其特征在于所述氮化硼为六方相,粒径为 100 ~ 500nm。

6. 根据权利要求1或2所述生产方法,其特征在于所述抗氧剂为抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 中的至少一种。

7. 根据权利要求1或2所述生产方法,其特征在于模压温度为 170 ~ 240℃。

8. 根据权利要求1或2所述生产方法,其特征在于冷压温度为 40 ~ 60℃。

9. 根据权利要求4所述生产方法,其特征在于所述硅烷偶联剂 KH-560 与氮化硼的投料质量比为 0.5 ~ 2 : 100。

一种用于抽油杆接箍的超高分子量聚乙烯复合材料的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及油田生产技术领域,特别是有杆抽油用防偏磨接箍的耐磨耐温材料的制备方法。

背景技术

[0002] 有杆抽油是国内外石油行业采用的、占主导地位的石油举升方式。在我国的各个油田,大约有 80% 的采油井采用了有杆抽油技术。

[0003] 有杆抽油系统是实现井下流体的举升时需要油管 and 抽油杆之间的相对运动,由于井眼曲线的三维变化、地层条件的复杂多变、操作条件的苛刻性等原因,使得油管和抽油杆接触并产生摩擦,导致所谓的“杆管偏磨”。

[0004] 现用于抽油杆管防偏磨的手段主要包括扶正器、油管内衬和抽油杆接箍外衬。

[0005] 扶正器是固定在抽油杆上的防磨块,是和抽油杆配套的一个关键部件。由于扶正器本身具有较好的耐磨性能,同时能够减少管杆的接触机会,因此扶正器的使用是减缓管杆偏磨的有效途径之一。

[0006] 油管内衬是在油钢管柱内壁衬上一层耐磨、耐腐蚀、耐井下温度的工程塑料,将抽油杆和油管之间的摩擦和磨损转变成抽油杆及其接箍和内衬的耐磨工程塑料之间的摩擦磨损,从而降低杆管磨损。

[0007] 抽油杆接箍外衬是在抽油杆接箍外覆盖一层耐磨的工程塑料,在不明显增加流体流动阻力的情况下,降低杆管的磨损,延长油井的检修周期。和整个油钢管柱内衬工程塑料相比,抽油杆外衬工程塑料具有用量小、投资少、施工方便等优点。

[0008] 通过改性,可用于抽油杆接箍的外衬材料主要包括:氟树脂 (PTFE),聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET),聚氨酯,聚苯硫醚 (PPS),聚醚醚酮 (PEEK),聚酰亚胺 (PI) 和超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)。

[0009] 聚四氟乙烯具有优良的化学稳定性和耐腐蚀性,能耐王水和几乎所有化学溶剂的腐蚀和溶胀;还具有良好的润滑能力和不粘性,摩擦系数小于 0.05;聚四氟乙烯长期使用温度高达 200 ~ 260℃,具有良好的耐高温能力,因此在耐摩擦磨损、耐腐蚀材料中具有广泛的应用。聚四氟乙烯价格的大幅度下降,也为其在工程领域的广泛使用创造了有利条件。然而,聚四氟乙烯塑料存在着硬度低、耐磨损性能差,分子间引力小、易剥落等缺点,严重限制了其使用。

[0010] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是由对苯二甲酸 (TA) 与乙二醇 (EG) 经脱水酯化、缩聚后得到的一种热塑性饱和聚酯。聚对苯二甲酸乙二醇酯具有良好的力学性能、耐油溶胀和耐酸碱腐蚀性能。目前,还没有将聚对苯二甲酸乙二醇酯用在油水井内衬、外衬防腐蚀、防偏磨的报道。

[0011] 天津市超科光纤通讯器材科技有限公司研发了一种耐磨抽油杆接箍 (申请号: 200420029609.3),其在抽油杆接箍的金属外表面设置的一层非金属层为聚氨酯,设置的非

金属层具有一定的厚度,同时可以具有很好的耐腐蚀性,由此可以具有很好的耐腐蚀性,由此可以大大改善抽油杆接箍的耐磨性能,有效的避免了由于抽油杆接箍的金属部分直接与油管发生摩擦,而导致抽油杆接箍磨损现象的发生,延长了油管的检修周期,减少维修工作量,提高了油井的年采油量。但聚氨酯的使用温度不宜超过 120℃。

[0012] 其他能用于抽油杆接箍的工程塑料包括聚苯硫醚 (PPS)、聚醚醚酮 (PEEK) 和聚酰亚胺 (PI) 等。这些工程塑料都具有耐温 200℃ 以上、优异的耐摩擦磨损、耐腐蚀、耐溶胀能力,基本上满足抽油杆接箍外衬材料的使用要求。但是,这些材料的市场价格较贵,直接全部使用可能会有成本问题。

[0013] 超高分子量聚乙烯一般指分子量大于 150 万的线型高密度聚乙烯。作为工程塑料,超高分子量聚乙烯具有耐腐蚀、耐冲击、耐磨损、吸水率低等优良性质。但是,超高分子量聚乙烯在熔融后呈粘弹性,融体流动速率为零,临界剪切速率极低,在工程上极难成型。另外,纯的超高分子量聚乙烯的软化温度较低,约为 80℃,不能直接用于抽油杆接箍,特别是深度较大的抽油井。

[0014] 江苏油田研发了一种柔性防磨抽油杆接箍。通过该柔性防磨接箍,抽油杆可以发生任意方向的偏转,变偏磨为全磨;变刚性连接为柔性连接,降低了抽油杆接箍对油管的正压力,从而减少了磨损。同时,该方法在抽油杆接箍外表面烧结一层耐磨的超高分子量聚乙烯,减缓杆管之间的磨损,延长了杆管的寿命。但是,接箍外表面的超高分子量聚乙烯的软化温度低,在井深较大、井下温度较高时,烧结在抽油杆接箍外表面的超高分子量聚乙烯塑料就很快被磨损、脱落。所以,要对超高分子量聚乙烯进行改性,提高其软化温度和在使用条件下耐磨性能,才能起到减缓抽油杆接箍和油管之间的摩擦磨损,延长使用寿命的目的。

[0015] 六方相氮化硼,俗称“白石墨”,具有与石墨相似的原子排列方式,具有抗化学侵蚀性,不易被无机酸腐蚀。摩擦系数非常低,且高温下不增大,稳定性很好,耐震性很好,强度和导热系数很高,膨胀系数低,是一种高温绝缘材料。因此用六方相纳米氮化硼作为填料来填充改性超高分子量聚乙烯,以期改善超高分子量聚乙烯复合材料在相对高温下的耐摩擦磨损性能。

发明内容

[0016] 本发明的目的是提出一种具有一定韧性,能够方便地衬于抽油杆接箍外侧,在使用条件下能够紧贴抽油杆接箍的外表面,并且不脱落的耐磨耐高温材料的生产方法。

[0017] 本发明的技术方案是:先将超高分子量聚乙烯、偶联氮化硼、膨胀石墨、硬脂酸钙和抗氧剂于高速粉碎机中混合均匀,再将混合料在液压机上压片,在平板硫化机上冷压成型,得到耐磨耐高温复合材料。

[0018] 混合时,所述超高分子量聚乙烯、偶联氮化硼、膨胀石墨、硬脂酸钙和抗氧剂的混合质量比为 100 : 0.1 ~ 10 : 1 ~ 3 : 0.5 ~ 2 : 0.3 ~ 1。

[0019] 超高分子量聚乙烯为基体材料;偶联处理的氮化硼能够很好地分散在基体材料中,起到对基体材料填充增强和提高抗磨减摩能力的作用。实验结果表明,太少的偶联氮化硼对基体材料的抗磨减摩性能、软化温度及其力学性能的改善有限,而太多的无机填料则会阻断基体材料之间的连接,各项指标明显下降,所以采用上述混合比的偶联氮化硼效果

最佳。膨胀石墨为润滑剂、脱模剂,试验表明,其含量在上述混合比的条件下效果最佳。硬脂酸钙为分散剂,主要起促进各组分均匀分散和提高熔体流动性能的作用,试验结果表明,在上述混合比的条件下效果最佳。抗氧化是提高制成品抗氧化和老化性能的添加剂,其含量在上述混合比的条件下效果最优。

[0020] 采用的超高分子量聚乙烯分子量为 2,000,000 ~ 6,000,000,试验结果表明,上述超高分子量聚乙烯具有较好的耐摩擦磨损性能。

[0021] 上述偶联氮化硼的制法是:将硅烷偶联剂 KH-560 溶于丙酮溶液中,再将氮化硼置于硅烷偶联剂 KH-560 的丙酮溶液中,经高速搅拌机搅拌 1 小时,待丙酮液体基本挥发后,将混合料于 80℃ 下烘干,得到偶联的氮化硼。

[0022] 上述抗氧化剂为抗氧化剂 1010 和抗氧化剂 168 中的一种或几种。抗氧化剂 1010 属于酚类抗氧化剂,用作主抗氧化剂,对于聚乙烯类塑料具有良好的抗氧化能力;抗氧化剂 168 属于亚磷酸酯类抗氧化剂,用作副抗氧化剂,与抗氧化剂 1010 之间有很好的协同效应。

[0023] 上述模压温度为 170 ~ 240℃。在该条件下具有更高的耐摩擦磨损性能和力学性能。

[0024] 上述冷压温度为 40 ~ 60℃。冷压过程是为了让样品在一定的温度程序下冷却到室温,可以控制样品具有合适的结晶度。烧结后的样品在 40 ~ 60℃ 冷却时所得样品的结晶度适中,在保持了较高硬度的同时还具有良好的韧性,对材料的耐摩擦磨损性能有所帮助。

[0025] 上述所述硅烷偶联剂 KH-560 与偶联的氮化硼的投料质量比为 0.5 ~ 2.0 : 100。采用该比例,既保持了硅烷偶联剂在无机的氮化硼表面分散均匀,又避免了偶联剂的浪费。

[0026] 本发明在分析杆管偏磨的原因和对策、高温耐磨材料研究进展的基础上,研发出能用于抽油杆接箍的外衬材料。该材料能够通过模压或烧结成型,具有一定的韧性,能够方便地衬于抽油杆接箍外侧,在使用条件下能够紧贴抽油杆接箍的外表面,并且不脱落。该材料在使用条件下应当具有耐温不小于 120℃ 和良好的耐摩擦磨损性能。

[0027] 本发明得到的超高分子量聚乙烯复合材料具有以下优点:(1) 耐温可达 120℃;(2) 良好的耐摩擦磨损性能;(3) 较好地力学性能;(4) 良好的加工成型能力。

具体实施方式

[0028] 用以下的实施例和参比例对本发明作进一步说明:

[0029] 实施例 1

[0030] 取 100g 氮化硼粉末,再取 0.6ml 硅烷偶联剂 KH-560 溶于 200ml 丙酮溶液中,搅匀,将上述氮化硼置于丙酮溶液中,高速搅拌机搅拌 1 小时,待丙酮液体大部分挥发,将混合料在 80℃ 烘干 5 小时,即得到偶联的氮化硼。

[0031] 取上述偶联氮化硼 0.35g,超高分子量聚乙烯(分子量 2,000,000 ~ 6,000,000) 140g,膨胀石墨 2.8g,硬脂酸钙 1.4g,抗氧化剂 10100.42g 和抗氧化剂 1680.28g,在高速混合机中混合 5min,得到混合料。取该混合料在液压机上压片,设定压片时液压机的工作温度 190℃,预热 15min,10MPa 压力下压 10min,再在工作温度为 25℃ 的平板硫化机上室温冷压 5min,得到片状材料。该材料的性能见表 1。(100:0.25:2:1:0.5)

[0032] 实施例 2

[0033] 取上述偶联氮化硼 0.7g,超高分子量聚乙烯(分子量 2,000,000 ~

6,000,000) 140g, 膨胀石墨 2.8g, 硬脂酸钙 1.4g, 抗氧剂 10100.42g 和抗氧剂 1680.28g, 在高速混合机中混合 5min, 得到混合料。取该混合料在液压机上压片, 设定压片时液压机的工作温度 190℃, 预热 15min, 10MPa 压力下压 10min, 再在工作温度为 25℃ 的平板硫化机上室温冷压 5min, 得到片状材料。该材料的性能见表 1。(100 :0.5:2:1:0.5)

[0034] 实施例 3

[0035] 取上述偶联氮化硼 1.4g, 超高分子量聚乙烯 (分子量 2,000,000 ~ 6,000,000) 140g, 膨胀石墨 2.8g, 硬脂酸钙 1.4g, 抗氧剂 10100.42g 和抗氧剂 1680.28g, 在高速混合机中混合 5min, 得到混合料。取该混合料在液压机上压片, 设定压片时液压机的工作温度 190℃, 预热 15min, 10MPa 压力下压 10min, 再在工作温度为 25℃ 的平板硫化机上室温冷压 5min, 得到片状材料。该材料的性能见表 1。(100 :1:2:1:0.5)

[0036] 实施例 4

[0037] 取上述偶联氮化硼 7g, 超高分子量聚乙烯 (分子量 2,000,000 ~ 6,000,000) 140g, 膨胀石墨 2.8g, 硬脂酸钙 1.4g, 抗氧剂 10100.42g 和抗氧剂 1680.28g, 在高速混合机中混合 5min, 得到混合料。取该混合料在液压机上压片, 设定压片时液压机的工作温度 190℃, 预热 15min, 10MPa 压力下压 10min, 再在工作温度为 25℃ 的平板硫化机上室温冷压 5min, 得到片状材料。该材料的性能见表 1。(100 :5:2:1:0.5)

[0038] 对比例

[0039] 取纯的超高分子量聚乙烯 (分子量 2,000,000 ~ 6,000,000) 140g, 在液压机上压片, 设定压片时液压机的工作温度 190℃, 预热 15min, 10MPa 压力下压 10min, 再在工作温度为 25℃ 的平板硫化机上室温冷压 5min, 得到片状材料。该材料的性能见表 1。

[0040] 表 1 材料的基本性能

[0041]

指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例	备注
维卡软化温度 (°C)	121.6	121.1	119.3	118.8	121.4	
物相	α	α	α	α	α	XRD
拉伸强度 (MPa)	38.6	35.9	32.8	18.6	26.7	
弹性模量 (MPa)	720	709	828	740	1074	
硬度 (HRR)	135.2	138.4	134.1	125.6	127.2	
干摩擦系数	0.173	0.193	0.198	0.281	0.177	
砂浆磨耗 (mg)	12.7	10.2	7.5	10.1	47.5	

[0042] 由上表可见, 经过偶联氮化硼和其他材料对超高分子量聚乙烯改性后, 得到的改性超高分子量聚乙烯复合材料的拉伸强度得到增强, 硬度得到提高, 磨耗得到显著降低, 维卡软化温度基本能够保持, 能满足有杆抽油系统中抽油杆接箍外衬材料耐磨耐高温的要求。