

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.007

混杂纤维增强 PA66 复合材料扶正器的研究

王晓刚¹, 范伟光¹, 李红今², 刘喜明¹, 董杰¹

(1. 长春工业大学材料科学与工程学院, 长春 130012; 2. 吉化辽源化工有限责任公司技术开发科, 吉林辽源 136200)

摘要: 采用注塑工艺制备了碳纤维(CF)/玻璃纤维(GF)混杂增强尼龙66(PA66)复合材料,并在模拟高含水及高腐蚀两种工况下分别进行摩擦磨损、线胀系数对比和冲击试验,最终筛选了15%CF/20%GF和20%CF/20%GF两种混杂纤维增强PA66,制成了新型油井用扶正器,利用扫描电子显微镜对材料的摩擦表面及冲击断口进行了观察与分析。结果表明,在高含水的稀油井中,适合使用15%CF/20%GF增强PA66扶正器;在高含水的稠油井中,由于井下温度较高,20%CF/20%GF增强PA66扶正器与15%CF/20%GF增强PA66扶正器相比,尺寸稳定性更好,耐磨性更高,因此适合该类油井。

关键词: 混杂纤维增强; 尼龙66; 复合材料; 扶正器

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0030-05

Investigation on Hybrid Fiber Reinforced PA66 Composite Centralizer

Wang Xiaogang¹, Fan Weiguang¹, Li Hongjin², Liu Ximing¹, Dong Jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering of Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. Technology Development Department of Jiha Liaoyuan Chemical Limited Liability Company, Liaoyuan 136200, China)

Abstract: Carbon fiber(CF)/glass fiber(GF) hybrid-reinforced PA66 composites were prepared by using injection molding process. Friction and wear experiments, linear expansion coefficient contrast experiments and impact experiments were made under two different simulated conditions of high water cut and high corrosion. Finally the hybrid-reinforced PA66 under the fiber ratio of 15%CF/20%GF and 20%CF/20%GF were screened as two kinds of material of centralizer. The wear surface and the impact fracture of the composites were observed and analyzed using scanning electron microscope. The results show that it is suitable for use 15%CF/20%GF reinforced PA66 centralizer in the dilute oil wells of high water cut. And in heavy oil wells of high water cut, for higher temperature of downhole, 20%CF/20%GF reinforced PA66 centralizer has the better dimension and the higher wear resistance, and it is suitable for this kind of wells compared with 15%CF/20%GF reinforced PA66 centralizer.

Keywords: hybrid fiber reinforced; PA66; composite; centralizer

在油田的有杆泵抽油系统中,扶正器是和抽油杆配套的一个关键部件^[1]。由于抽油杆在工作过程中主要承受不对称载荷和腐蚀介质作用^[2],使其在下冲程时阻力增大或者在斜井、水平井中导致抽油杆发生弯曲,产生抽油杆和油管偏磨现象,缩短了检泵周期。扶正器在工作过程中,除承受较大的摩擦力和冲击力的作用,还会受到工作环境中酸、碱、盐、砂子及聚合物等的腐蚀。因而实际环境要求扶正器须具有高的耐磨性、耐腐蚀和抗冲击等性能。

目前油田上采用的扶正器材料多为尼龙(PA)和玻璃纤维(GF)增强PA,但由于PA分子具有强极性,故吸水率较大,使其耐磨性、热膨胀性能下降,影响材料尺寸稳定性;而GF增强PA材料随着GF的加入也增加了复合材料的脆性和摩擦系数,GF

加入量过大(超过40%)时,过多的纤维会导致复合材料的流动性变差,使其注塑难度加大,成型困难,而且制品会出现严重的纤维外露和各向异性的实际应用问题。国外为解决此类问题,常采用高性能聚氨酯类工程塑料加工制造扶正器,但造价很高,加工工艺复杂,产品易于出现缺陷。因此,改善抽油杆扶正器专用材料的防偏磨及耐腐蚀性能对于我国采油发展具有十分重要的意义。

笔者采用碳纤维(CF)和GF复合增强技术对PA66进行增强改性,在充分利用混杂纤维复合优势的基础上,兼顾GF的价格优势和CF优良的耐磨性能^[1],采用注塑工艺制备了CF/GF增强PA66复

联系人: 范伟光,副教授,主要从事材料合成方面研究

收稿日期: 2014-10-26

合材料,其纤维质量分数分别为 10%CF / 20%GF, 15%CF / 20%GF, 20%CF / 20%GF, 20%GF, 30%GF, 分别标记为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#] 复合材料,并测试其在模拟井下环境中的耐磨性、抗冲击性和热膨胀性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CF : T300, 拉伸强度 3 400 MPa, 拉伸弹性模量 230 GPa, 直径为 6 ~ 8 μm , 吉化辽源化工有限责任公司;

GF : 直径为 12 ~ 15 μm , 吉化辽源化工有限责任公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 道康宁 (上海) 有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SLJ-35B 型, 成都科强机械厂;

磨损试验机: MM-200 型, 宁波凯诺仪器有限公司;

摩擦系数试验机: UNMT-1 型, 美国 CETR 公司;

冲击试验机: PIT452D 型, 深圳万测试验设备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : JSM-5500LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

首先将 CF 和 GF 纤维放入 65% 的浓硝酸中, 用 80℃ 水浴加热 6 h, 然后用蒸馏水将处理后的纤维上的硝酸洗涤干净, 用含硅烷偶联剂 2% 的乙醇溶液涂覆, 并在 80℃ 烘箱内干燥 2 h 备用; 然后将处理好的纤维按设定比例与烘干的 PA66 粒料同步送入双螺杆挤出机, 在混入过程中 CF 和 GF 被短切成长度为 2 ~ 5 mm; 最后将 PA66 复合粒料在 140℃ 烘箱内干燥 4 h 后进行注塑。扶正器制品如图 1 所示。

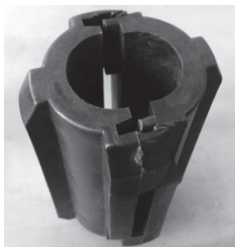


图 1 扶正器零件图

1.4 性能测试

由于国内大部分油田已经进入注水开发期, 油

田含水量已达到 90% 以上, 井下腐蚀情况更加严重, 其原因为: 当油井产出液中水的含量大于 74.2% 时, 产出液由油包水转换为水包油型, 杆、管表面失去了原油的保护, 产出水直接接触杆、管表面, 使得腐蚀速度增大, 抽油杆和油管内壁磨损速度加快^[1]。因此本实验分别模拟了井下高含水和高腐蚀两种情况, 将不同纤维比例的复合材料分别切成 10 mm × 11 mm × 14 mm 的标准样品, 经干燥处理、称重后分别放于油水比为 1 : 9 的介质 (以下简称水介质) 中和油、水、氯化钠及其它杂质比为 5 : 3 : 2 的溶液 (以下简称油介质) 中, 加热 90℃ 恒温保存 8 d, 取出后称重, 测量其增重。从水介质、油介质及干燥未处理三组样品中选出一个代表性的样品切成 3 mm × 4 mm × 8 mm 进行线胀系数测定, 对比不同配比纤维增强复合材料的热膨胀性能。

将不同纤维混杂材料样品在磨损试验机上进行磨损实验, 测试其磨损率, 摩擦时间 40 min, 载荷 10 kg, 低速; 接着在摩擦系数试验机上测试摩擦系数, 摩擦时间 10 min, 载荷分别为 5, 30, 60 N; 将不同纤维混杂材料切成 10 mm × 10 mm × 55 mm 的标准冲击样, 并在冲击试验机上做冲击实验; 利用 SEM 观察样品断口和摩擦表面形貌, 观察纤维与基体的相容性并分析其磨损机理。

2 结果与讨论

2.1 纤维含量对复合材料吸水性、吸油性的影响

由于 PA66 中含有的 —NHCO— 具有较强的极性, 当高温有水时, 容易发生水解反应, 导致 PA66 分子链发生断裂^[3]。图 2 为纤维含量对 PA66 复合材料吸油率、吸水率的影响。采用的是 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 样品。由图 2 可以看出, 随着纤维含量增加, 材料的吸油率、吸水率都在增加, 这是由于随着纤维含量的增加, 纤维与基体的界面黏结性减小, 为水分子和油分子提供了一个微小通道。

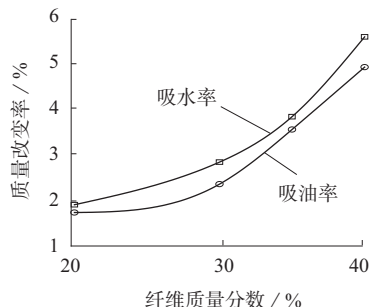


图 2 纤维含量对吸油率、吸水率的影响

2.2 纤维含量对复合材料热膨胀性能的影响

对样品的热膨胀性能常用平均线胀系数进行

表征。根据 GB/T 4339-1984, 固体在温度每升高 1℃ 时, 在某一方向上的长度增量 $\Delta L / \Delta T$ 与室温下 (严格意义上 0℃ 时) 同方向上的长度 L_0 之比, 叫做固体的线胀系数 $\alpha^{[4]}$, 即

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (1)$$

图 3 为不同含量纤维增强 PA66 的线胀系数随温度变化曲线。从图 3 可以看出, 复合材料的线胀系数随着温度的升高而增加, 且纯 GF 增强 PA66 的线胀系数与混杂纤维增强 PA66 的线胀系数相差悬殊, 混杂纤维增强 PA66 的线胀系数随着 CF 含量的增加而逐渐降低, 这是由于在升高温度时, 纤维与 PA66 的线胀系数不同而存在热应力, 当热应力没有超过 PA66 的屈服极限时, 尽管纤维中质点振动, 但总体上 PA66 的热膨胀起主导作用, 当温度继续升高, 热应力超过 PA66 的屈服极限时, 将使基体发生塑性变形, 此时, 复合材料总体上纤维的热膨胀起主导作用, 另外, 由于纤维轴向的线胀系数较小, 且 CF 的线胀系数远远小于 GF 的线胀系数, 因此, CF 的加入大大提高了基体的尺寸稳定性。

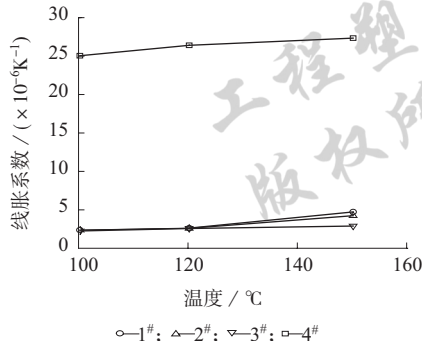


图 3 不同含量纤维增强 PA66 的线胀系数随温度变化曲线

表 1 是在纤维含量相同的情况下, 30%GF, 10%CF / 20%GF, 15%CF / 20%GF 增强 PA66 的线胀系数对比。由表 1 数据可见, 与纯 GF 增强复合材料的线胀系数相比, 混杂纤维增强复合材料的线胀系数大约降低了一个数量级, 也就是说混杂纤维增强复合材料的热稳定性有了大幅度提高。

表 1 相同纤维含量时 PA66 复合材料线胀系数对比 $\times 10^{-6} / K$

试样编号	温度 / °C		
	100	120	150
1 [#]	2.363 2	2.619 5	4.727 4
2 [#]	2.361 5	2.592 3	4.237 9
5 [#]	18.612 5	19.775 12	20.953 8

图 4 为在水介质中不同纤维含量 PA66 复合材料的线胀系数。图 5 为在油介质中不同纤维含量 PA66 复合材料的线胀系数。

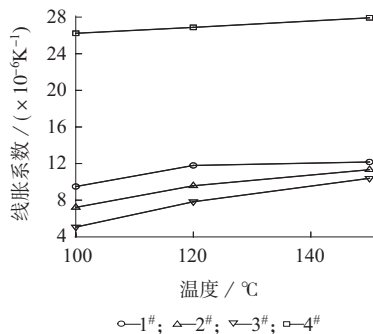


图 4 在水介质中不同纤维含量 PA66 复合材料的线胀系数

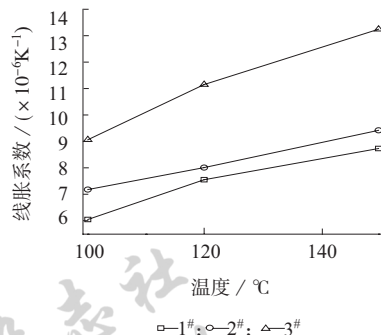


图 5 在油介质中不同纤维含量 PA66 复合材料的线胀系数

从图 4 和图 5 可以看出, 经过水介质和油介质浸润后, 混杂纤维增强复合材料的线胀系数依然很稳定, 且随着 CF 含量的增加而降低。从图 5 可以看出, 当温度升高时, 10%CF / 20%GF 增强复合材料的线胀系数与 15%CF / 20%GF 和 20%CF / 20%GF 增强复合材料相比, 增长的幅度较大, 这可能是由于当 CF 含量较少时, GF 的热膨胀起主导作用, 而 CF 线胀系数小的优越性能没有发挥出来。

2.3 混杂纤维含量对复合材料冲击性能的影响

表 2 是不同含量混杂纤维增强 PA66 复合材料冲击性能的对比。由表 2 可以看出, 随着混杂纤维中 CF 含量的增加, 复合材料的吸收功和冲击强度逐渐增强而后又略有下降, 说明 15%CF / 20%GF 纤维混杂时, 复合材料能够吸收较大的冲击能量, 而当混杂纤维含量继续增加时, 由于纤维与基体的界面增加, 使得复合材料内部产生微裂纹, 进而降低了材料的抗冲击性能。

表 2 不同含量混杂纤维增强 PA66 复合材料冲击性能对比

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]
吸收功 / J	1.91	3.51	2.88
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	19.1	35.08	28.82

2.4 纤维含量对复合材料耐磨性的影响

图 6 是不同条件下 CF 含量对 PA66 复合材料磨损率的影响。从图 6 可以看出, 随着 CF 含量的增加, 复合材料的磨损率下降, 说明其耐磨性能提

高,且提高幅度随着 CF 含量的增加而减小,最后趋于不变。图 7 为不同条件下 CF 含量对 PA66 复合材料摩擦系数的影响。浸水后由于水解,使 PA66 变软,黏性增大^[5],因此磨损质量损失减小,磨损率减小,但是从图 7 可以看到其摩擦系数增大,说明其耐磨性下降。由图 6、图 7 还可看出,试样浸油后虽然质量增加,但是其耐磨性却不减反增,这可能是由于 PA 材料本身耐油,且油分子在 PA 表层形成了润滑层,因此对材料起到润滑的作用。

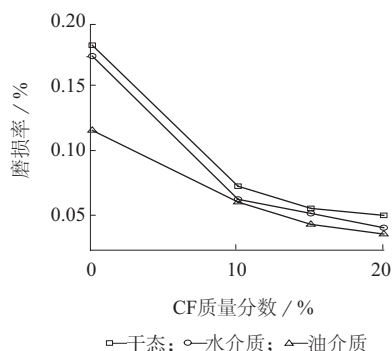


图 6 不同条件下 CF 含量对 PA66 复合材料磨损率的影响

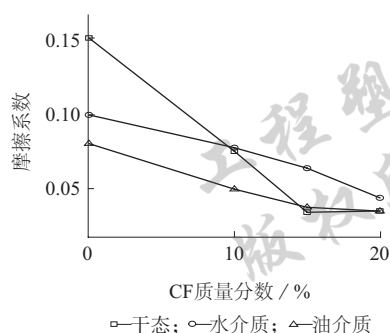


图 7 不同条件下 CF 含量对 PA66 复合材料摩擦系数的影响

图 8 为干燥条件下相近含量的纯 GF 和混杂纤维增强 PA66 摩擦系数对比。

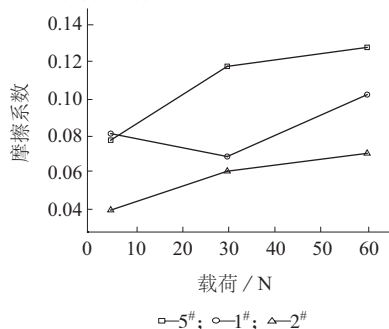


图 8 相近含量的纯 GF 和混杂纤维增强 PA66 摩擦系数对比

从图 8 可以看到,随着载荷的增加,30%GF 增强复合材料的摩擦系数高于 10%CF / 20%GF 混杂增强复合材料的摩擦系数,说明在纤维含量相同时,CF 的加入使得材料的耐磨性增强,而当 CF 含量增加到 15% 时,其摩擦系数仅为 30% GF 的 1 / 2,这

说明混杂纤维可以明显改善复合材料的摩擦学特性。

综上所述,在两种模拟井况下,随着混杂纤维中 CF 含量的增加,复合材料的线膨胀系数逐渐降低,摩擦系数逐渐减小,磨损率逐渐下降。综合力学性能考虑:在高含水的稀油井中,适合使用 15%CF / 20%GF 增强 PA66 扶正器;在高含水的稠油井中,由于井下温度较高,20%CF / 20%GF 增强 PA66 扶正器较 15%CF / 20%GF 增强 PA66 扶正器相比,尺寸稳定性更好,耐磨性更高,因此适合该类油井。

2.5 不同纤维含量复合材料磨损后的表面形貌

图 9 为不同纤维含量样品磨损后的表面形貌。从图 9 可以看出,随着纤维含量的增加,摩擦表面纤维的“露头”逐渐增加,起到了很好的耐磨作用^[6]。随着纤维含量的增加,摩擦表面变得凹凸不平,使得摩擦界面的相对运动阻力增大,导致摩擦系数升高。由图 9c 可以看出,在混杂纤维磨损过程中,GF 的磨损量明显较大,然而,CF 在摩擦力的作用下变成微小的碳颗粒,起到了一定的自润滑作用。CF 含量越大,自润滑效果越好、摩擦系数越低^[6]。所以,CF 含量增加,耐磨性提高。由图 9a 和 9c 对比可以看出,随着 CF 含量的增加,混杂纤维与基体界面数量增加,使得纤维与基体的相容性变差,产生的微裂纹数量增加,使得试样疲劳性能下降,削弱了纤维的耐磨作用,当混杂纤维含量达到一定值后,纤维对耐磨性的增强作用和伴随的削弱作用达到平衡,试样的耐磨性不再提高。

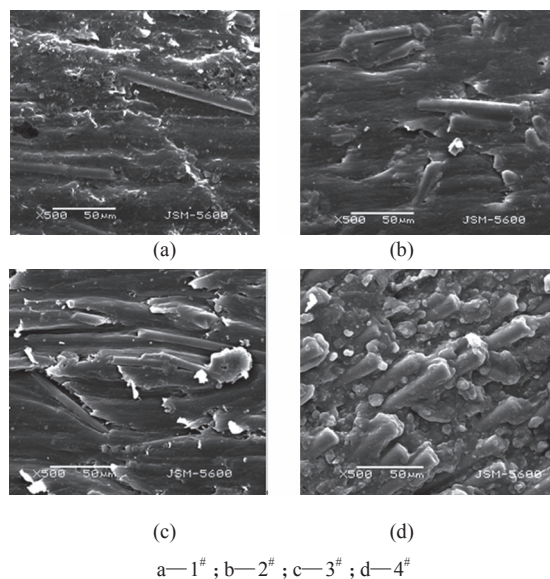
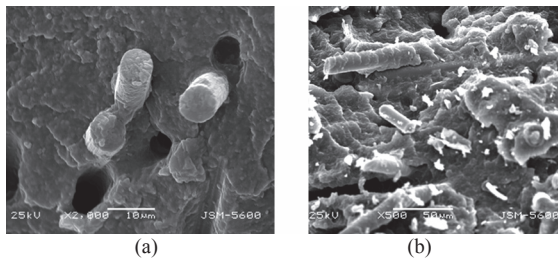


图 9 不同纤维含量 PA66 复合材料磨损后的表面形貌

图 10 为不同纤维含量 PA66 复合材料断口形

貌。从图 10a 可以看到,树脂表面有一些孔洞,说明部分 CF 与树脂结合不好,导致 CF 在应力作用下被拔出。这是由于 CF 在制备过程中,经过了高温惰性气体炭化处理,随着非碳元素的逸走和碳的富集,使其表面活性降低,表面张力降低,与基体树脂的浸润性变差,导致复合材料界面强度低,而经过表面处理后的 CF,增大了纤维表面极性和粗糙度,且经过偶联剂偶联处理后,与基体的界面结合能有了一定的改善,但与 GF 相比仍然相差很大。



a—1[#]; b—5[#]

图 10 不同纤维含量 PA66 复合材料断面形貌

从图 10a 还可以发现, CF 呈现断裂,而断裂在一定程度上也说明试样具有很高的界面强度,因此在磨损实验中 CF 发挥了其优异的耐磨性能。

由图 10b 可见,嵌入到树脂中的 GF 已与树脂形成了很好的界面相,暴露在树脂表面的 GF 表面也附有一层树脂,且相邻 GF 之间仍有树脂紧密相连,纤维大多属断裂而非完全拔出,说明 GF 与 PA66 树脂相容性很好,界面粘结强度很高。

3 结论

(1) CF 的加入明显改善复合材料的线胀系数,随着 CF 含量的增加,线胀系数逐渐降低,而当纤维含量相近时,混杂纤维增强复合材料的线胀系数较纯 GF 增强 PA66 复合材料的线胀系数相比大约降低了一个数量级,热稳定性有了大幅度提高。

(2) 混杂纤维可以明显改善复合材料的摩擦学特性,当纤维含量相近时,混杂纤维增强 PA66 的摩擦系数仅为 30%GF 增强 PA66 摩擦系数的 1/2。

(3) 经硅烷偶联剂偶联处理后, GF 和 CF 与 PA66 基体的相容性都有一定的提高,且 GF 与 PA66 的相容性要好于 CF 与 PA66 的相容性。

(4) 在高含水的稀油井中,适合使用 15%CF/20%GF 增强 PA66 扶正器;在高含水的稠油井中,由于井下温度较高,20%CF/20%GF 增强 PA66 扶正器与 15%CF/20%GF 增强 PA66 扶正器相比,尺寸稳定性更好,耐磨性更高,因此适合该类油井。

参考文献

- [1] 郭庆时,刘丹丹.抽油杆扶正器专用材料的研究进展[J].工程塑料应用,2010,38(12):81-83.
Guo Qingshi, Liu Dandan. Research progress of special materials of sucker rod centralizer[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):81-83.
- [2] 吴则中,田丰,顾雪林,等.我国碳纤维复合材料连续抽油杆的研制及应用[J].纤维复合材料,2004,30(3):30-35.
Wu Zezhong, Tian Feng, Gu Xuelin, et al. Development and application of carbon fiber reinforced plastic continuous sucker rod in china[J]. Fiber Composites, 2004, 30(3):30-35.
- [3] 于思荣,胡海霞.环氧树脂及尼龙 66 基复合材料的摩擦磨损性能[D].长春:吉林大学,2008.
Yu Sirong, Hu Haixia. Tribological behaviors of epoxy resin and polyamide 66 matrix composites[D]. Changchun: Jilin University, 2008.
- [4] 严琴,李东风.低膨胀固体材料线膨胀系数的干涉测量方法[J].激光技术,2004,28(2):202-204.
Yan Qin, Li Dongfeng. Measurement of linear thermal expansion coefficient of low expansion materials using interferometry[J]. Laser Technology, 2004, 28(2):202-204.
- [5] Kim J W, Jang H, Kim Jin Woo. Friction and wear of monolithic and glass-fiber reinforced PA66 in humid conditions[J]. Wear, 2014, 309: 82-88.
- [6] 龙卧云,丁晓坤,杨晓华,等.碳纤维增强树脂基复合材料的性能研究[J].理化检验(物理分册),2006,42(10):495-497.
Long Woyun, Ding Xiaokun, Yang Xiaohua, et al. Study of properties of carbon fiber reinforced resin matrix composites[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2006, 42(10):495-497.

青岛华仕达中空壁生产线受市场热捧

近日,河北多家生产塑料管材和塑料产品的企业先后来到青岛华仕达机械有限公司,订购专门为塑料检查井而研制的新型 PE-HD 中空壁缠绕管生产线。这种生产与塑料检查井连接的管道专用设备,是华仕达为治理雾霾专门生产的绿色环保塑料机械产品。

所谓绿色塑料机械,就是要做到原材料、工艺技术、生产

过程、产品性质、产品用途都是绿色。随着塑料制品的兴起,华仕达早就意识到,红砖水泥砌筑井必将由高分子树脂为加工材料的塑料检查井所替代,因为塑料检查井节地、节能、节水、节材、环保。为此,华仕达下大力气研发了适合塑料检查井的新一代 PE-HD 中空壁缠绕管生产线。该设备具有耗能低、用水少、无烟无味的特点,水可以循环利用,无污染零排放。
(工程塑料网)