

测井钻杆用复合材料研制及应用

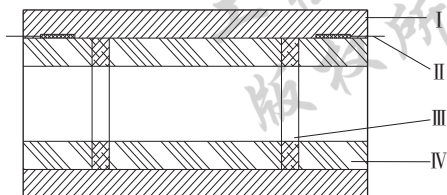
刘俊宁 傅春华

(山东医学高等专科学校, 济南 250002)

摘要 采用二烯丙基双酚 A、F-51 酚醛环氧树脂、甲基四氢苯酐、液体端羧基丁腈橡胶改性 4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷(BDM),采用热压罐工艺与玻璃纤维复合为复合材料。性能测试结果表明,该复合材料具有较高的玻璃化温度、极好的断裂延展性、与钢具有很高的粘接强度,很好地满足了测井钻杆的特殊使用要求。

关键词 测井钻杆 双马来酰亚胺树脂 热压罐工艺

测井钻杆是油田进行油井测试的专用设备,主要用来测试井下的温度、压力,以及温度、压力与深度的分布关系等。该钻杆的芯层为 45[#] 钢,外层为保护层,在芯层与保护层之间铺置温度/压力传感器,用来测试温度和压力,其结构如图 1 所示。为了保护传感器正常工作,芯层与保护层的界面必须严格密封,防止水蒸气或水进入。为了便于测试渗水状况,通常用欧姆表测试钻杆芯层两端的电阻值,若水汽渗透到界面,尤其是渗透到氟橡胶隔离 O 型圈后,电阻值将明显减小,以此可以考察界面的密封情况。



I—保护层; II—温度/压力传感器(左右各一个);
III—氟橡胶隔离 O 型圈(左右各一个); IV—钻杆芯层(45#钢)

图 1 测井钻杆结构示意图

目前,国内的测井钻杆的保护层大多采用橡胶,由于在井下高压油水混合物很容易将橡胶紧紧地压在芯层上,所以这种测井钻杆的优点是比较容易密封。但是橡胶的耐热性较差,油井中的油、硫化氢、酸(或碱)等极易使橡胶老化、龟裂,并且橡胶的耐摩擦性较差,所以这种测井钻杆的寿命很短。为了克服橡胶钻杆的缺点,提高测井钻杆的有效寿命,国外的保护层大多采用复合材料,针对这种情况笔者研制了复合材料测井钻杆,现将钻杆用复合材料的研制及试用情况作一介绍。

1 材料选择

测井钻杆的主要技术要求如下:

- (1) 测井深度 3500 m;
- (2) 测试最高温度 170 ℃;
- (3) 测试最高压力 170 MPa;

(4) 在 170 ℃、170 MPa 的水中保持 4 h,界面不渗水,芯层两端的电阻值不小于 250 MΩ。

针对上述技术要求,对复合材料的选择应充分考虑如下特点:

(1) 复合材料具有较高的耐热性,其玻璃化转变温度(T_g)应超过实际使用温度之上约 30 ℃,即 $T_g \geq 200$ ℃;

(2) 复合材料具有较高的致密性,防止高压下水分的渗入,也就要求复合材料必须具有很低的孔隙率;

(3) 为了防止水汽渗入复合材料/芯层的界面中,复合材料必须与芯层具有很好的粘接强度;

(4) 由于复合材料与钢材的膨胀系数差距较大,在实际使用过程中,高低温多次反复容易造成复合材料/芯层界面破坏,使其粘接强度下降,所以复合材料应具有很好的韧性,足以抵消膨胀系数的差距。

综合考虑,笔者决定采用改性双马来酰亚胺树脂(BMI),这是因为 BMI 既有聚酰亚胺(PI)的耐高温、耐辐射、耐湿热等多种优良性能,又具有环氧树脂(EP)的易加工性能^[1],能较好地满足上述要求。由于需要兼顾耐热性要求,对 BMI 的增韧改性不能过大牺牲材料的耐热性,所以增韧以物理改性为主,加入端羧基聚丁二烯丙烯腈(CTBN)可以有效增加其韧性,又不至使材料的耐热性下降太多,并且 CTBN 可以大大增加材料的粘接强度。

2 实验部分

2.1 主要原料

4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷(BDM):湖北洪湖双马树脂厂;

二烯丙基双酚 A(O-DABPA):莱州捷成化工有

限公司;

F-51 酚醛环氧树脂 (F-51 EP): 蓝星集团无锡树脂厂;

甲基四氢苯酐 (MTHPA): 上海方华化工有限公司;

CTBN: 深圳佳迪达化工有限公司;

无碱玻璃布: EW210, 南京玻璃纤维设计院;

丙酮, 工业级, 市售。

2.2 仪器及设备

热压罐: JN50 型, 宜兴市康成制药环保设备厂;

万能材料试验机: Instron1121 型, 美国 Instron 公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: DMA-7 型, 美国 PE 公司。

2.3 试样制备

(1) 树脂制备

将 O-DABPA 在油浴中加热至 $130 \sim 135^{\circ}\text{C}$, 加入 BDM 粉末, 充分搅拌, 保持温度 $15 \sim 20 \text{ min}$, 当混合物全部变成棕红色透明的预聚体后, 将其倒出, 冷却至固态, -4°C 保存备用。其中, BDM 与 O-DABPA 的物质的量比为 1:0.9。

按一定比例将 F-51 EP、CTBN、四氢苯酐充分混合成均匀透明混合溶液。

将预聚体加热至 130°C , 使其完全熔融, 加入混合溶液充分搅拌均匀后注入到模具中, 真空脱气, 按 $120^{\circ}\text{C}/3 \text{ h} + 160^{\circ}\text{C}/2 \text{ h} + 220^{\circ}\text{C}/7 \text{ h}$ 工艺进行固化, 脱模后根据尺寸要求加工成各种试样。

(2) 复合材料制备

将预聚体熔融并加入混合溶液, 再加入一定量的丙酮, 充分搅拌成均匀、透明的混合液, 将混合液均匀涂刷在无碱玻璃布上, 控制含胶量在 $(50 \pm 2)\%$, 根据试样厚度要求进行铺层, 采用热压罐工艺成型, 真空度控制在 $-0.096 \sim -0.1 \text{ MPa}$, 按 $120^{\circ}\text{C}/3 \text{ h} + 160^{\circ}\text{C}/2 \text{ h} + 220^{\circ}\text{C}/7 \text{ h}$ 工艺进行固化, 脱模后根据尺寸要求加工成各种试样。其中, 复合材料与钢材的粘接强度及断裂伸长率测试试样见图 2。

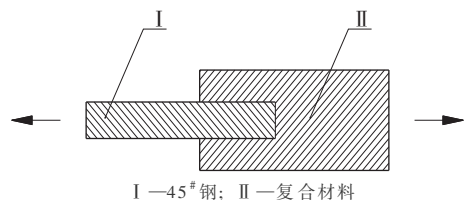


图 2 粘接强度及断裂伸长率测试试样示意图

(3) 测井钻杆制备

在钻杆芯层钢材表面均匀涂刷一层胶液, 待丙酮挥发完毕后, 将上述玻璃布预浸料缠绕在钻杆上, 厚度为 5 mm , 铺覆其它辅助材料, 在热压罐中进行固化和后处理, 工艺条件同复合材料。

2.4 性能测试

断裂伸长率按 GB/T 528-1998 测试;

粘接强度按 GB/T 1450.1-1998 测试;

玻璃化转变温度 (T_g) 采用 DMA 法测试, 升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

3 结果与讨论

3.1 固化机理

BMI 的固化反应机理较为复杂, 一般认为是双马来酰亚胺环中的双键 (C=C 键) 与烯丙基首先进行双烯加成反应生成 1:4 的中间体, 而后在较高温度下酰亚胺环中的双键与中间体进行 Diels-Alder 反应, 生成具有梯形结构的高交联密度的韧性树脂^[1]。F-51 EP 和 MTHPA 在 BMI 中叔胺催化下可以发生交联反应, 与 BMI 形成贯穿网络, 这有利于材料的综合性能。并且 F-51 EP 中的环氧基可以部分与 BMI 中的双键反应, 形成杂环结构, 这样易于形成稳定均一的材料体系。

3.2 CTBN 用量对复合材料韧性和粘接强度的影响

图 3、图 4 所示分别示出 CTBN 用量对复合材料断裂伸长率及粘接强度的影响。

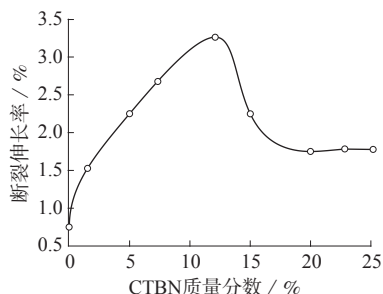


图 3 CTBN 用量对复合材料断裂伸长率的影响

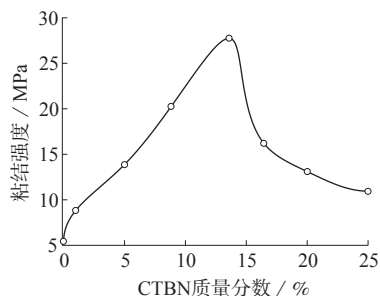


图 4 CTBN 用量对复合材料粘接强度的影响

从图3可以看出,随着CTBN用量的增加,复合材料的断裂伸长率先增大后减小,当CTBN质量分数为13%时,断裂伸长率最大,为3.2%,之后随着CTBN用量的增加,断裂伸长率逐渐减小,可能原因是随着CTBN用量的增大,CTBN在材料中的聚集成材料局部缺陷。

从图4可以看出,随着CTBN用量的增加,复合材料与钢材的粘接强度也是先增大后减小,在CTBN质量分数为15%时达到最大值,之后随着CTBN用量的加大,粘接强度逐渐减小。

综合考虑,确定CTBN的质量分数为14%。

3.3 树脂及复合材料的主要性能

树脂及复合材料的主要性能分别见表1、表2。由表1、表2可以看出,所制备的BMI树脂具有较高的耐热性,加入玻璃纤维后力学性能提高,与钢材有较高的粘结强度,且材料孔隙率较低,可满足测井钻杆要求。

表1 树脂的主要性能

项 目	数 值
拉伸强度 /MPa	68.9
弯曲强度 /MPa	78.2
断裂伸长率 /%	3.1%
玻璃化转变温度 /℃	212

表2 复合材料的主要性能

项 目		数 值
孔 隙 率		0.2%
拉 伸 强 度 /MPa	常 温	310
	170℃	203
压 缩 强 度 /MPa	常 温	345
	170℃	176
粘 接 强 度 /MPa	常 温	42
	170℃	31

3.4 复合材料在测井钻杆上的应用情况

采用CTBN质量分数为14%的复合材料成型了5根测井钻杆,在170℃、170 MPa的水中浸渍4 h后,测试钻杆芯层两端的电阻值。结果电阻均为无穷大,经5次反复试验后,电阻值没有变化,说明该复合材料能够满足井下苛刻环境要求。

4 结论

用O-DABPA、F-51 EP、MTHPA、CTBN改性BMD,可以得到综合性能优良的复合材料,能很好地满足测井钻杆的特殊环境使用要求。CTBN可以提高材料的韧性和粘接强度,并且对耐热性影响较小,当CTBN质量分数为14%时综合性能最佳。

参 考 文 献

[1] 梁国正,顾爱娟.双马来酞亚胺树脂[M].北京:化学工业出版社,1997.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF COMPOSITE FOR LOGGING AND DRILLING

Liu Junning, Fu Chunhua

(Shandong Medical College, Jinan 250002, China)

ABSTRACT Ortho - diallyl bisphenol A (O - DABPA), F - 51phenolic epoxy resin (F - 51EP), methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA), liquid carboxy terminated nitrile rubber (CTBN) were used to modify 4,4' - bismaleimidediphenlmethome (BDM), and this modified resin was compounded with fiberglass to form the composites, which could be used for the surface of logging and drilling. The test results showed that the composites had higher temperature of vitrification, wonderful fracture ductility and higher bonding strength with steel, and coult well meet the requirements of specific use of logging and drilling.

KEYWORDS logging and drilling, bismaleimide resin, autoclave proress

大庆石化塑料厂开发生产高透明聚丙烯新产品

日前,大庆石化塑料厂聚丙烯装置成功开发生产出43 t高透明聚丙烯新产品T40B,填补了国内低指数透明聚丙烯生产领域的空白,每吨料比普通料多创效益1000多元。

T40B高透明新产品具有无色无味、便于加工的特点,主要用于冰箱、豆浆机内衬等生活用品器材领域,有着广泛的市场应用前景。

此次新产品成功开发生产得益于大庆化工研究中心树脂研究所的前期市场调研和小聚试验。该中心密切关注市场信息,了解到浙江、江苏等地区部分用户生产的产品使用的原材料主要依靠进口,价格贵,供货还没有保障。大庆石化塑料厂与研究中心共同进行了多次试验,反复调整助剂配

方,调整工艺参数,直至各项工艺指标符合厂家提出的要求。该产品使用的复合助剂比普通助剂价格高出很多,聚丙烯车间在组织生产时提前将助剂罐清理干净,缩短了系统置换时间,可节约助剂30 kg,节约费用近万元。(中聚网)

四川高峰塑料管材项目进行环评公示

日前,四川省环保厅公示了四川高峰新材料管业有限公司年产5万t塑料管材项目环评信息,其环境管理和噪声、固体废弃物、废水等方面均达到和符合相关要求。该项目落户于四川彭州市工业集中区,总投资1亿元,其中环保投资70万元,占总投资的0.7%;设计生产能力为年产5万t塑料管材,目前已建成的年产1万t塑料管材生产线,生产主体设备和环保设施运行正常。(中化)