

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «РОССИЙСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.Н. КОСЫГИНА
(ТЕХНОЛОГИИ. ДИЗАЙН. ИСКУССТВО)»

На правах рукописи



Колесников Александр Алексеевич

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ИСТИРАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДСТВ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ
НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Специальность 2.6.11.

Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Елена Сергеевна Бокова

Москва – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПРОЕКТИРОВАНИЮ И ОЦЕНКЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ.....	9
1.1 Полимерные материалы для нефтехимической отрасли.....	9
1.2 Методы испытаний полимерных материалов для изготовления топливных рукавов и резервуаров.....	29
1.3 Анализ стандартных методик оценки сопротивления истиранию и лабораторного оборудования.....	33
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	47
2.1 Объекты исследования.....	47
2.2 Методы исследования.....	49
2.3 Методика испытаний полимерных материалов на истирание с применением прибора «Табера»	57
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ИСТИРАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДСТВ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ.....	60
3.1 Исследование истирания полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов с применением стандартной методики испытания.....	60
3.2 Применение разработанной методики оценки истирания к полимерным материалам на основе разных марок ТПУ, ПВХ и резины	76
3.3 Анализ морфологии и химического состава полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов.....	85

ГЛАВА 4. ИСТИРАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДСТВ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ.....	102
4.1 Влияние контакта с топливом на истирание полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов.....	103
4.2 Влияние воздействия ультрафиолетового облучения на истирание полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов.....	124
4.3 Влияние воздействия соляного тумана на истирание полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов.....	128
ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛАСТИЧНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ И НАПОРНЫХ РУКАВОВ ПО КРИТЕРИЮ ИСТИРАНИЯ.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	146
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Средства хранения и транспортирования нефтепродуктов на основе полимерных материалов, такие как эластичные резервуары, плоскостворачиваемые рукава, гибкие трубопроводы и др. в настоящее время получают все более широкое распространение. По сравнению с металлическими, изделия нефтепродуктообеспечения из полимерных материалов обладают более низкой материалоемкостью и удельной массой, что обеспечивает их мобильность и легкость перемещения. Такие изделия особенно актуальны при эксплуатации на сложных участках местности (горы, болота, пустыни), в условиях экстремального климата, где возведение стационарных средств невозможно или нецелесообразно, а также при устранении чрезвычайных ситуаций, связанных с проливами нефтепродуктов.

Существует противоречие между необходимостью снижения материалоемкости современных средств хранения и транспортирования нефтепродуктов и предъявляемыми к ним требованиями по эксплуатационным характеристикам. Особенно это касается показателя сопротивления истиранию, который зависит от толщины оболочки рукава, которая, в свою очередь, определяет вероятность локального разрушения изделий и возникновения аварийных ситуаций.

Условия эксплуатации средств хранения и транспортирования нефтепродуктов, такие как пульсирующее движение напорных рукавов по поверхности различной твердости, эксплуатация пустых и заполненных резервуаров при складировании, транспортировка и развертывание на местности, определяют зависимость уменьшения толщины изделий от продолжительности истирания, силы трения и твердости поверхности, с которой контактируют изделия, а так же от воздействия факторов окружающей среды. Кроме того, назначение таких изделий должно учитывать зависимость их истирания от контакта с различными нефтепродуктами.

Степень разработанности темы. Вопросы истирания полимерных материалов отражены в работах И.В. Крагельского, С.Б. Ратнера, K.G. Budinski, A.A. Cenna, N.P. Suh и др. Анализ показывает, что стандартные методики и модели для оценки сопротивления истиранию не учитывают в полной мере условия эксплуатации средств хранения и транспортирования нефтепродуктов.

Цели и задачи научной работы. Целью диссертационного исследования является разработка методики оценки сопротивления истиранию полимерных материалов для средств хранения и транспортирования нефтепродуктов, учитывающей различные условия эксплуатации.

В соответствии с поставленной целью в работе необходимо было решить следующие научные **задачи**:

- провести анализ литературных источников, ранее выполненных теоретических работ и экспериментальных исследований и научно обосновать подходы к выбору прибора и методики оценки истирания полимерных материалов;
- разработать алгоритм обработки экспериментальных результатов испытаний полимерных материалов на истирание и предложить эмпирическую регрессионную модель истирания полимерных материалов для средств хранения и транспортирования нефтепродуктов;
- обосновать универсальный характер разработанной модели для прогнозирования уменьшения массы ТПУ, ПВХ и нитрильной резины;
- количественно оценить влияние на истирание твердости поверхности, УФ-излучения, соляного тумана и контакта с нефтепродуктами на процесс истирания;
- количественно оценить влияние марочного состава ТПУ на продолжительность эксплуатации рукавов и резервуаров в различных условиях эксплуатации;
- провести апробацию разработанной методики испытания полимерных материалов.

Научная новизна работы:

- установлены зависимости истирания полимерных материалов для средств хранения и транспортирования нефтепродуктов от их химического состава,

твердости поверхности контакта, состава топлив, действия соляного тумана и УФ-излучения;

- разработана методика обработки экспериментальных данных по истиранию эластичных полимерных материалов, предназначенных для хранения и перекачки нефтепродуктов, учитывающая условия их эксплуатации;

- предложена эмпирическая регрессионная модель, устанавливающая зависимость изменения толщины функционального слоя рукава (резервуара) от переменной силы трения и продолжительности ее действия, обеспечивающая сравнение экспериментальных результатов, полученных при различных режимах испытаний, и целенаправленный выбор полимерных материалов в зависимости от назначения и условий эксплуатации готового изделия.

Теоретическая значимость. Полученные результаты исследования расширяют представления о возможных методиках испытаний полимерных материалов на истирание, имитирующих условия эксплуатации готовых изделий и дающих возможность оценки этих результатов с использованием методов математического моделирования.

Практическая значимость работы.

В работе предложен научно-обоснованный подход к выбору полимерных материалов для средств хранения и транспортирования нефтепродуктов в зависимости от назначения и условий эксплуатации. Результаты работы внедрены: в производстве напорных плоскостворачиваемых рукавов и шлангов, гибких трубопроводов и комплектов БЗКР-100Э производства ООО «Балтикфлекс»; в производстве и разработке эластичных резервуаров ПЭР-Н, полевых складов горючего ПСГ и полевых магистральных рукавных трубопроводов ПМРТ производства ООО НПФ «Политехника».

Методология и методы исследования. В качестве методологии исследования истирания полимерных материалов использованы эмпирический и феноменологический подходы, системный и структурный анализ, физическое и математическое моделирование, физико-химические методы оценки полимерных материалов и топлив, статистические методы обработки измерений на основе

корреляционного и факторного анализа. Исследования процесса истирания полимерных материалов базировались на общепринятых представлениях о структуре и химической природе полимеров и их влиянии на свойства изделий.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментальных исследований, подтверждающие целесообразность разработки и апробации методики оценки истирания полимерных материалов для средств хранения и транспортирования нефтепродуктов;
- методика обработки экспериментальных данных по истиранию эластичных полимерных материалов, предназначенных для хранения и перекачки нефтепродуктов;
- эмпирическая регрессионная модель для прогнозирования уменьшения массы (толщины) материалов на основе ТПУ, ПВХ и Резины от переменной силы трения и продолжительности истирания;
- показатели параметров модели, которые зависят от марочного состава полимеров, отражают зависимость износа полиуретанов при контакте с поверхностями различной твердости, действия УФ-излучения, соляного тумана и контакта с различным горючим;
- рекомендации по выбору полимерных материалов для средств хранения и транспортирования нефтепродуктов в зависимости от назначения и условий эксплуатации.

Личный вклад автора состоял в проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных результатов, формулировании положений и выводов, написании статей и выступлении на конференциях.

Апробация результатов. Результаты работы доложены и обсуждены на научных конференциях, таких как: Межведомственная научно-техническая конференция «55 лет химмотологии. Основные итоги и направления развития», 24 ноября 2019 г., Москва, Россия; Научно-техническая конференция молодых ученых ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», 4 декабря 2019 г. Москва, Россия; Всероссийская научно-практическая конференция «Научный и

технологический потенциал ЛАРН оборудования. Опыт применения», 16-17 декабря 2021 г., Тверь, Россия. По результатам работы получены свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ: № 2016614815 от 05.05.2016 г. (заявка № 2016612192 от 15.03.2016 г.) «Программа реализации математической модели процесса заправки летательных аппаратов полевой авиационной комендатуры», № 2017611399 от 02.02.2017 г. (заявка № 2016663046 от 29.11.2016 г.) «Программа реализации математической модели процесса заправки кораблей в условиях необорудованного побережья», № 2018611042 от 23.01.2018 г. (заявка № 2017662093 от 24.11.2017 г.) «Программа прогнозирования технического состояния технических средств службы горючего».

Степень достоверности результатов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, изложенных в работе, обеспечены применением современных метрологически аттестованных методов и оборудования для проведения экспериментальных исследований истирания полимерных материалов, а также использованием для обработки экспериментальных результатов специальных компьютерных программ.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 17 печатных работах, 7 из которых – в научных рецензируемых изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, 3 публикации включены в международную базу цитирования Web of Science и Scopus. Получено 3 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ. Опубликована 1 статья в материалах научных конференций, 6 статей в прочих изданиях.

Структура и объем работы диссертации. По своей структуре диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов по работе, списка литературы и приложений. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунка и 34 таблицы. Список литературы включает 120 библиографических и электронных источников. Приложение представлено на 7-ми страницах.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПРОЕКТИРОВАНИЮ И ОЦЕНКЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

1.1 Полимерные материалы для нефтехимической отрасли

Одной из областей применения изделий из полимерных композиционных материалов является хранение и транспортирование горючего. По сравнению со стационарными металлическими средствами нефтепродуктообеспечения изделия из полимерных материалов обладают более низкой материалоемкостью и удельной массой, что обеспечивает их мобильность и легкость перемещения, а также облегчает условия применения [1-3,7]. Особо актуально применение таких материалов при эксплуатации на сложных участках местности (горы, болота, пустыни), в условиях экстремального климата, где отсутствует возможность возведения и эксплуатации стационарных средств, а также при чрезвычайных ситуациях, в которых при ограниченности времени и ресурсов требуется максимально быстрый и эффективный результат [1,2].

Исходя из вышесказанного, важнейшими требованиями, предъявляемыми к полимерным изделиям для хранения и транспортирования нефтепродуктов, являются высокие показатели деформационно–прочностных свойств, эластичность, высокое сопротивление истиранию, морозостойкость, низкая проницаемость, долговечность, стойкостью к воздействию агрессивных сред.

Для нефтехимической отрасли можно выделить два вида основных технических средства, которые имеют широкое распространение и представляют собой композиционные материалы на основе полимеров. Первым являются гибкие эластичные рукава и трубопроводы, предназначенные для перекачки нефтепродуктов, вторым – эластичные резервуары, предназначенные для временного и длительного хранения нефтепродуктов [1,2].

Так как гибкие эластичные рукава и трубопроводы имеют идентичную форму, строение и структуру, отличаясь лишь длиной, в дальнейшем повествовании данная группа изделий будет обозначена как рукава.

Рукава для нефтепродуктов имеют различные исполнения в зависимости от вида перекачиваемого продукта, условий эксплуатации, предельного давления и пр. [1]. Исходя из этого, по своему функциональному назначению рукава для перекачки нефтепродуктов делятся на три основных вида: напорные, всасывающие и напорно-всасывающие [1].

Напорные рукава предназначены для подачи и слива жидкостей под давлением. Они изготавливаются по ГОСТ 18698-79 [4], ГОСТ 10362-76 [5], DIN EN 12115-2011 [6] и имеют самое широкое распространение при перекачке нефтепродуктов. Рукава могут иметь округлую (рис. 1.1 а) или плоскосворачиваемую форму (рис. 1.1 б)



Рисунок 1.1 – Общий вид напорного рукава округлой (а) и плоскосворачиваемой (б) формы [7]

Всасывающие рукава (рис.1.2) применяют для забора жидких нефтепродуктов и, в отличие от напорных, крепят к месту входа – в насос. Всасывающие рукава производятся по ГОСТ 25452-90 [8].



Рисунок 1.2 – Общий вид всасывающего рукава [9]

Напорно-всасывающие рукава используют, когда необходимо производить перекачку нефтепродуктов по одному рукаву в обе стороны. В реальных условиях они имеют узконаправленное применение, производятся по ГОСТ 5398-76 [10], ГОСТ 25452-90 [8], ТУ 38-105373 [11] и по своему внешнему виду соответствуют всасывающим рукавам.

Исторически первым полимерным материалом для производства изделий для хранения и транспортирования нефтепродуктов была резина на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) [12, 13].

Известно, что БНК получают при высокотемпературной (30 - 50 °С) и низкотемпературной (5 °С) полимеризации в эмульсии или растворе. Для защиты от старения в состав каучуков при синтезе вводят окрашивающие, слабо-окрашивающие, не окрашивающие или невыцветающие противостарители [13-15].

В настоящее время в России и за рубежом производят широкий ассортимент БНК, различающихся по способам синтеза, типу применяемого антиоксиданта, содержанию звеньев нитрила акриловой кислоты (НАК), структуре, пластоэластическим свойствам, а также выпускной форме [16-18].

Основное различие марок БНК связано с содержанием в них акрилонитрила, которое может быть низким (17 - 23 %), средним (24 - 30 %), средневысоким (31 - 34 %), высоким (35 - 41 %) и очень высоким (45 - 52 %). Чем больше в каучуке НАК, тем меньше его эластичность и морозостойкость, а стойкость к агрессивным средам выше.

По пластическим свойствам бутадиен-нитрильные каучуки подразделяют на жесткие (вязкость по Муни < 120), мягкие (вязкость по Муни 70 - 120) и очень мягкие (вязкость по Муни > 70) [12].

В качестве основных преимуществ БНК, определяющих возможность их применения для производства топливных рукавов и резервуаров, следует отметить их стойкость к воздействию химически агрессивных сред, высокую прочность и износостойкость, гибкость, способность к амортизации, удобство в обработке и невысокую стоимость [19].

К наиболее существенным недостаткам БНК можно отнести: низкую озоностойкость и морозостойкость, высокую материалоемкость по сравнению с другими полимерными материалами, высокую вымываемость ингредиентов полимерной композиции при контакте с нефтепродуктами, сложность в производстве [20].

Резиновые рукава на основе БНК могут иметь различное исполнение в зависимости от производителя, рабочего давления и условий эксплуатации, что, прежде всего, определяется количеством слоёв ткани и резины в готовом изделии.

Рассмотрим в качестве примера рукав, выполненный по ГОСТ 5398-76 [10], класс Б «Бензин» с текстильным каркасом и металлической спиралью, имеющий на краях мягкие манжеты для присоединения к арматуре, предназначенные для всасывания и перекачивания бензина, дизельного топлива, нефти, керосина, авиационного топлива для реактивных двигателей, мазута и масел на нефтяной основе (рис. 1.3).

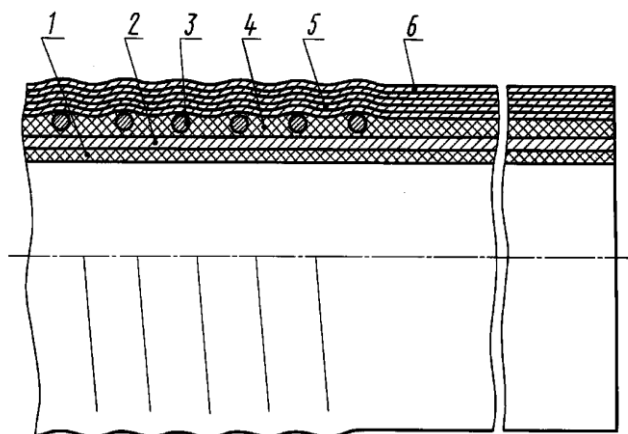


Рисунок 1.3 – Схема конструкции напорно-всасывающего рукава:
1 – внутренняя резиновая камера; 2 – текстильный слой; 3 – проволоочная спираль;
4 – промежуточный резиновый слой; 5 – текстильный слой;
6 – наружный резинотекстильный слой [10]

Для производства полимерных слоев напорно-всасывающих рукавов (внешнего, внутреннего, наружного) используют резиновые смеси разного состава [21-23].

В табл. 1.1 приведен рецепт резиновой смеси для изготовления наружного слоя рукава, контактирующего с окружающей средой.

Таблица 1.1– Рецепт резиновой смеси для изготовления наружного слоя напорного рукава [23]

Наименование ингредиента рецепта	масс. ч на 100 масс. ч каучука
Каучук БНКС-18АМ	50,00
Каучук СКН-26	50,00
Сера полимерная	2,40
Сульфенамид М	1,50
Тиурам Д	0,20
Белила цинковые БЦО	3,00
IPPD	1,00
Адетонанил Н	2,00
ВоскЯВ-1	2,50
Технический углерод П-514	65,60
Пластификатор Дибутилфталат	30,00
Стеариновая к-та Т-32	1,00
Пиропласт	8,50
Канифоль сосновая	2,00
Модификатор РУ	1,50
Сажа белая БС-100	6,00
Сантогард РVI	0,50
ИТОГО	227,70

Основными полимерами для производства внешней оболочки рукава являются бутадиен-нитрильный каучук БНКС 18 АМН, представляющий собой сополимер нитрила акриловой кислоты (17-20 %) и бутадиена - 1,3, полученный способом эмульсионной полимеризации при температуре 32°С с использованием в качестве эмульгатора мыл жирных кислот растительного происхождения, и СКН–26 – бутадиен-нитрильного каучука с содержанием акрилонитрила 26 %, который добавляют для придания готовому материалу дополнительной динамической выносливости, износостойкости, маслбензостойкости и стойкости к термоокислительному старению.

Вулканизирующая группа включает в себя серу (основной сшивающий агент), тиурам, сульфенамид М (ускорители процесса вулканизации) и оксид цинка (активатор процесса вулканизации).

Поскольку резиновая смесь на основе вышеуказанных каучуков склонна к подвулканизации, в рецепт вводят антискорчинг (замедлитель вулканизации) Сантогард РVI.

Канифоль, являясь смягчителем, уменьшает вязкость резиновой смеси, повышает ее клейкость и замедляет процесс подвулканизации. В присутствии канифоли улучшается диспергирование порошкообразных ингредиентов и сохраняются высокие эластические и динамические свойства резин, а также улучшается их газонепроницаемость.

В качестве активного наполнителя для увеличения показателей физико-механических свойств в рецепт вводят технический углерод марки П-514. Для увеличения адгезии резинового слоя к металлическому каркасу в смесь добавляют белую сажу марки БС-100 и модификатор МК-РУ.

Воск, Ацетонилин Н и IPPD являются противостарителями синергического действия и защищают изделия от озонного, кислородного и теплового воздействия, а также повышают их устойчивость к многократным деформациям при изгибе.

В табл. 1.2 приведен рецепт резиновой смеси для производства промежуточного слоя напорных рукавов.

Таблица 1.2 – Рецепт резиновой смеси для изготовления промежуточного слоя напорного рукава [23]

Наименование ингредиента рецепта	масс. ч на 100 масс. ч каучука
Каучук БНКС-18АН	60,00
Каучук СКМС-30АРКМ-15	40,00
Сера полимерная	2,50
Сульфенамид Ц	2,30
Тиурам Д	0,30
Белила цинковые БЦО	5,00
Стеариновая к-та Т-32	1,00
Ацетонанил Н	1,00
Технический углерод П-324	15,00
Технический углерод П-803	48,70
Пластификатор Дибутилфталат	11,00
Масло ПМ	8,00
Шинпласт	3,00
ОЭА ТГМ-3	2,60
БКПИЦ-ДБС	1,60
Белая сажа БС-100	5,00
Пигмент ж/окисный	6,50
Сантогард РVI	0,30
ИТОГО	213,8

В отличие от предыдущего рецепта – для обеспечения высокой механической прочности в промежуточный слой добавляют каучук СКМС-30 АРКМ-15 (бутадиен метилстирольный каучук с содержанием метилстирола 30 масс. ч, получаемый растворной сополимеризацией бутадиена и альфа метилстирола).

Для более существенного увеличения прочности применяют высокоактивные технические углероды марок П-803 и П-324. В качестве мягчителей используют масло ПМ и шинпласт.

Для усиления адгезии в системе резина-корд, помимо БС-100, вводят модифицирующую добавку БКПИЦ-ДБС (блокированный полиизоцианат мономера 4,4'- дифениленметандиизоцианата эвтектоидной системой из ϵ - капролактама и органических кислот). ϵ -капролактама является основным блокирующим агентом. Органические кислоты создают дисперсионную среду в процессе блокирования, а затем, при формовании и вулканизации, оказывают аппретирующее влияние на волокна [22].

В табл.1.3 приведен рецепт резиновой смеси для производства внутреннего слоя рукавов высокого давления, непосредственно контактирующего с продуктами перекачки.

В данном рецепте использовано сочетание трех каучуков: БНКС-28АМН, БНКС-40АМН, БНКС-18АМ, – так как их симбиоз приводит к обеспечению внутреннего слоя рукавов хорошей эластичности, маслбензостойкости, удовлетворительной стойкости к термоокислительному старению, удовлетворительной газонепроницаемости и водостойкости.

Стеариновая кислота при температуре вулканизации взаимодействует с окисью цинка с образованием солей, растворимых в каучуке, что обеспечивает более равномерное распределение активатора в резиновой смеси, более лёгкое взаимодействие с ускорителями, каучуками и другими компонентами резиновой смеси.

Таблица 1.3 – Рецепт резиновой смеси для изготовления внутреннего слоя напорного рукава [23]

Наименование ингредиента рецепта	масс. ч на 100 масс. ч каучука
Каучук БНКС-40АН	40,00
Каучук БНКС-40АМН	40,00
Каучук СКМС-30АРКМ-15	20,00
Сера полимерная	2,00
Сульфенамид Ц	2,00
Белила цинковые БЦО	5,00
Стеариновая кислота Т-32	1,00
Ацетоналин Н	1,00
Каолин Кр-1	60,00
Технический углерод П-550	50,00
Технический углерод П-803	43,00
Пластификатор Дибутилфталат	11,00
Пластификатор Дибутилсебагинат	11,00
Пиропласт	3,00
Сантогард РVI	0,66
ИТОГО	289,90

Для повышения прочности резин при растяжении, сопротивлению раздиру и истиранию в рецепт внутреннего слоя вводят полуактивные наполнители марок П-550 и П-803. Добавление пластификаторов – дибутилфталата и дибутилсебагината – повышает морозостойкость и улучшает перерабатываемость каучуков.

Каолин Кр-1 повышает твердость резин, сопротивление истиранию, сопротивление разрушению при многократных деформациях.

Температурный диапазон применения резиновых рукавов, изготовленных согласно вышеприведенным рецептурам, для умеренного климата составляет от минус 35 до 90°C, а для холодного – от минус 50 до 90°C. Рукава могут выдерживать разрежение до 0,8 МПа и давление до 1,0 МПа. Стандартный внутренний диаметр в зависимости от исполнения варьируется от 9 до 200 мм, а длина – от 4 до 10 м [1,3].

Изготовление резиновых рукавов представляет собой сложный технологический процесс, который требует значительных производственных мощностей и включает следующие основные этапы: подготовка сырья, смешение компонентов, формование резиновой смеси, формование рукава, вулканизация, охлаждение и дополнительная обработка [23].

Сырая резиновая смесь готовится в тяжелых смесителях открытого или закрытого типа при высоком температурном и сдвиговом воздействии на материал для перевода полимера в вязко-текучее состояние, необходимое для достижения однородности смеси и реализации дальнейших операций.

Формование смеси осуществляют методом экструзии в виде резиновой ленты или листа, которые охлаждаются в фестонной установке под воздействием воздуха или при интенсивном орошении водой.

Далее резиновая заготовка передается на закаточные головки (рис. 1.4), где на дорн навивается первая спираль и накладывается первая тканевая прокладка. Далее рукав транспортером передается на проклеечную машину, где накладывают друг на друга и прикатывают резиновые и тканевые слои. На последующих закаточных головках навивают металлическую спираль и производят опрессовку бинтом и шнуром.



Рисунок 1.4 – Закаточная головка [фотография с завода по изготовлению РТИ ОАО «Курскрезинотехника»]

Сформированные рукава помещаются в специальные нагревательные камеры или пресс-формы, где под действием температуры и давления происходит процесс вулканизации резиновых слоев (рис. 1.5).



Рисунок 1.5 – Вулканизация рукавов [фотография с завода по изготовлению РТИ ОАО «Курскрезинотехника»].

В результате вулканизации происходит повышение прочностных характеристик рукава, его твёрдости и эластичности, снижаются пластические свойства, степень набухания и растворимость в органических растворителях. Вулканизирующими агентами кроме серы могут являться пероксиды, оксиды металлов, соединения аминного типа и др.

После завершения вулканизации рукава охлаждаются, разбинтовываются, снимаются с дорна и поступают на дополнительную обработку, которая включает удаление выпресовок и придание изделию окончательной формы и размеров.

Готовые резиновые рукава, согласно стандартам и требованиям, испытывают на прочность, герметичность (рис. 1.6), устойчивость к воздействию окружающей среды и т.д.



Рисунок 1.6– Испытание напорных рукавов на прочность и герметичность [фотография с завода по изготовлению РТИ ОАО «Курскрезинотехника»].

Еще одним полимером для производства напорных рукавов является поливинилхлорид (ПВХ).

Широкое применение ПВХ обусловлено не только его доступностью и относительно низкой стоимостью, но и возможностью получения на его основе композиционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, удовлетворяющими требованиям нефтехимии: стойкостью к химически агрессивным средам, высокой прочностью и износостойкостью, температурой эксплуатации от -50°C до 60°C , долговечностью, озоностойкостью, низкой материалоемкостью [24].

Поливинилхлорид – полимер преимущественно линейного строения, жесткоцепной, полярный. В зависимости от способа получения ПВХ делят на эмульсионный ПВХ-Е, суспензионный ПВХ-С и массовый ПВХ-М [24].

Говоря о ПВХ – применительно к производству эластичных изделий, подразумевают пластифицированный полимер, который может быть переработан экструзионным способом [25-27].

Теоретически это может быть пластикат, полученный на основе ПВХ-С по стандартной рецептуре, включающей кроме полимера и пластификаторов термостабилизаторы, наполнители и специальные добавки. Однако в настоящее время для получения рукавов все чаще применяют готовые пластикаты (компаунды) в виде гранул, содержащих все вышеперечисленные компоненты [28].

В качестве основного полимера для создания компаундов используют преимущественно суспензионный ПВХ, например, поливинилхлорид марки ПВХ-С-7059М, физико-химические характеристики которого приведены в табл. 1.4.

Армированные напорные рукава из ПВХ выпускаются с диаметром от 5 до 50 мм, имеют рабочую температуру t от -10 до $+55^{\circ}\text{C}$, поставляются в бухтах по 20, 30 и 50 метров [24].

Таблица 1.4 – Физико-химические характеристики поливинилхлорида марки ПВХ-С-7059М [29]

Наименование показателей	Норма	Фактически
Внешний вид: а) цвет б) количество загрязнений и посторонних веществ, в шт., не более	Однородный порошок белого цвета 6	Однородный порошок белого цвета 6
Количество прозрачных точек («рыбий глаз») в 0,1 см ³ , шт., не более	2	1
Значение К	70 - 73	71
Насыпная плотность, г/см ³	0,45 - 0,55	0,55
Остаток после просева на сите с сеткой №0315, %, не более	Отсутствие 95	0.00 100
Остаток после просева на сите с сеткой №0063, %, не менее		
Сыпучесть, с, не более	20	7
Масса поглощения пластификатора, г на 100 г ПВХ, не менее	24	26.3
Термостабильность пленки при 160°С при использовании стеарата кадмия, мин., не менее	10	20
Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,3	0,2
Массовая доля винилхлорида, млн-1, не более	10	0,23
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 градусах С после выдержки в дистиллированной воде в течение 2 ч, Ом х см, не менее	5*10 ¹³	7.7*10 ¹³

Пластиковые армированные рукава из поливинилхлорида (ПВХ), применяемые для нефтехимии, имеют класс «Б» и производятся по техническим условиям – ТУ 22.21-29-004-98251521-2018 [30] и представляют собой гибкие рукава с многослойной структурой. Внутренний и наружный слой рукава выполнены из пластифицированного поливинилхлорида, а средний слой состоит из двух слоев армирующих синтетических нитей.

Наряду с резинами и ПВХ широкое распространение для производства рукавов получили полиуретаны, которые могут отличаться по своему химическому составу, строению цепи и свойствам, но при этом для них характерно наличие уретановых групп –NHCOO– [28].

Благодаря возможности комбинировать химические группы, находящиеся между уретановыми звеньями в молекуле, можно получить полимеры любой

жесткости. Так при чередовании последовательностей твердых диизоцианатов и мягких сегментов с короткоцепочечными или длинноцепочечными диолами можно получить термопластичный полиуретан (ТПУ), а при изменении соотношений, структуры и молекулярной массы реакционных соединений можно получить их большое многообразие [26, 28].

Независимо от состава и структуры ТПУ материалы, полученные на их основе, обладают рядом общих показателей физико-химических свойств, такими как: высокая эластичность, высокие показатели деформационно-упругих свойств, стойкость к химически агрессивным средам, низкая проницаемость, высокая стойкость к сопротивлению истирания, повышенная стойкость к воздействию ультрафиолетового излучения [26].

Ниже приведены физико-механические, химические и эксплуатационные характеристики одной из марок ТПУ (Т-0213-90) (ОАО «Витур») на основе сложных олигоэфиров, применяемой для производства изделий, устойчивых к действию нефтепродуктов (табл. 1.5-1.7) [31].

Таблица 1.5 – Физико-механические характеристики ТПУ марки Т-0213-90 [31]

Наименование параметра	Значение
Минимальная условная прочность при растяжении, МПа	35
Минимальное относительное удлинение при разрыве, %	350
Твердость по Шору А., усл. ед.	90-94
Минимальное сопротивление раздиру, Н/мм	100
Показатель текучести расплава, г/10 мин	1-15
Минимальное условное напряжение при 100% удлинении, МПа	12.0
Температура эксплуатации, °С мин./макс.	минус 25 / 80

Таблица 1.6 – Показатели эксплуатационных свойств ТПУ марки Т-0213-90 [31]

Наименование параметра	Значение
Температура эксплуатации, °С	минус 25 / 80
Горючесть	горючее
Истирание, %	0,4

Таблица 1.7 – Химические и электрические характеристики
ТПУ марки Т-0213-90 [31]

Наименование параметра	Значение
Устойчивость к смазочным маслам (разбухание в % через 30 суток):	0,4
Удельная теплоемкость, кал/г °С:	0,4-0,5
Теплопроводность, ккал/м.г. °С:	0,24-0,27

Процесс изготовления напорных рукавов для нефтепродуктов из поливинилхлорида и термопластичного полиуретана (рис.1.7) включает в себя следующие операции: подготовку тканевого корда, изготовление рукава из тканевого корда и полимерной композиции.



Рисунок 1.7 – Напорные рукава из ТПУ [32]

Тканевый корд представляет собой усиливающий материал, который находится в основе рукава и предназначен для увеличения его прочности и устойчивости к давлению. Тканевый корд изготавливается из арамидных нитей на основе полиамида, кевлара или др., предварительно обработанных модифицирующими составами для обеспечения адгезии к ПВХ (ТПУ) и равномерного распределения полимерного связующего внутри рукава [33, 34]. Изготовление корда осуществляется на кругловязальной машине, общий вид которой изображен на рисунке 1.8.



Рисунок 1.8 – Кругловязальная машина [35]

Исходное полимерное сырье в виде гранул подается в экструдер, где формируется внешний защитный слой рукава низкой проницаемости (рис. 1.9).



Рисунок 1.9 –Изготовление рукава в экструдере [35]

Сформированные рукава охлаждают, в результате чего тканевый корд плотно фиксируется внутри изделия. После проведения производственных испытаний рукава можно использовать в соответствии с их назначением.

Для временного и длительного хранения нефтепродуктов применяют резервуары из эластичных полимерных материалов [36].

Размерный ряд резервуаров представлен достаточно широко и может варьироваться от задач и условий. Максимальный объем резервуара может быть любым, но из применяемых для расположения на грунте самым вместительным считается резервуар объемом 400 м³. В развернутом состоянии его длина составляет – 23 м, ширина – 14,8 м, высота – 1,75 м. Для сравнения объём

резервуара, используемого для перевозки топлива автомобильным транспортом, составляет $0,5 \text{ м}^3$, а его габаритные размеры в развернутом состоянии составляют $1,5 \times 1,5 \times 0,5 \text{ м}$ [37].

Как правило, полимерные эластичные резервуары различного назначения имеют похожую конструкцию (рис. 1.10). Принципиальное различие заключается лишь в типе полимерного материала внутренних и внешних оболочек.

Как и в случае с рукавами, первоначально распространение получили эластичные резервуары из прорезиненной ткани на основе БНК. Внешне они представляют собой герметичные емкости «подушечной» формы, оснащенные воздушными и дренажными патрубками, а также сливо-наливными отводами. Такой внешний вид создает минимальное сопротивление различным нагрузкам (снеговым, дождевым, ветровым) (рис.1.11) [38-40].

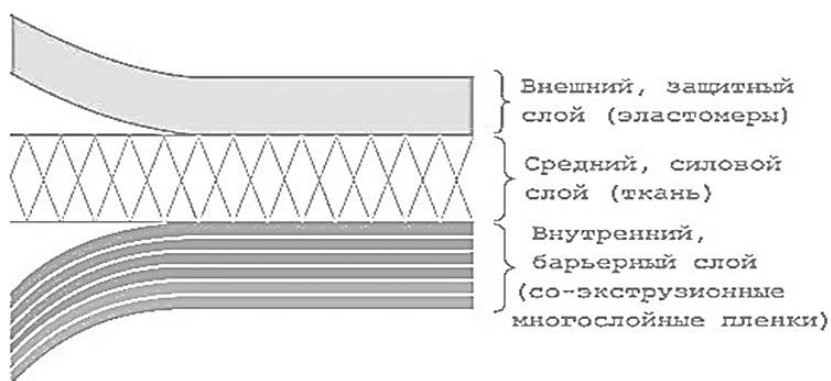


Рисунок 1.10 – Структура эластичного резервуара [36]

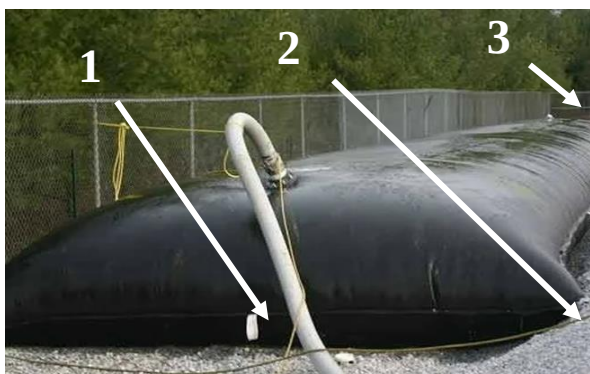


Рисунок 1.11 – Внешний вид эластичного резервуара: 1 – сливной патрубок, 2 – обволочение, 3 – воздушный клапан [38]

Основными недостатками резервуаров на основе резин являются: высокая материалоемкость (до 5 кг/м²); снижение качества моторных топлив; малый срок эксплуатации, обусловленный химической нестабильностью вулканизованных резин (экстракция топливом антиокислителей, пластификаторов, ингибиторов старения); высокие потери хранимого горючего, обусловленные проницаемостью через конструкционный материал (до 300 г/м² сут.); высокая пожароопасность [38, 40].

Одним из вариантов нивелирования вышеперечисленных недостатков является разработка композиционных материалов с текстильным каркасом и полимерными оболочками на основе термопластичного полиуретана (рис. 1.12).

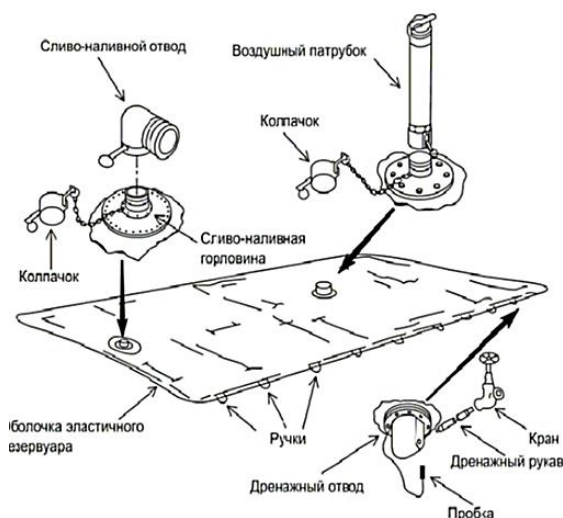


Рисунок 1.12 – Схема устройства полимерного эластичного резервуара для хранения нефтепродуктов [36]

Композиционный материал состоит из внешнего защитного атмосферостойкого полимерного, армирующего текстильного каркаса и внутреннего многослойного барьерного слоя, стойкого к действию нефтепродуктов. На оболочке резервуаров закрепляется специальная металлическая арматура: сливные и наливные отводы (диаметр 25/50/75/100 мм), воздушные патрубки (диаметр 25/50 мм) и дренажные отводы (диаметр 50/75 мм). По периметру резервуара размещаются ручки для удобства его разворачивания и сворачивания [36].

Материалы, созданные по данной технологии, обладают высокими техническими характеристиками, их масса в 5 раз меньше массы эластичных резервуаров из бутадиен-нитрильного каучука идентичной вместимости, внутренняя полимерная оболочка практически не изменяет своих свойств при воздействии нефтепродуктов и не влияет на их качество. Помимо перечисленного, резервуары сохраняют свои механические характеристики в широком (от минус 50 до 50°C) интервале температур [36].

Кроме ТПУ для их производства полимерных слоев топливных резервуаров могут применяться другие полимеры, характеристики которых приведены в табл.1.8, а также их комбинации.

Таблица 1.8 – Характеристики полимерных материалов для эластичных резервуаров [33]

Материал	Формула	Прочность, МПа	Относительное удлинение, %	Морозостойкость, минус °C	Стойкость к горючему, бал	Атмосферостойкость, бал
Нитрильные каучуки	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n - [-CH_2-CH(CN)-]_m$	10-20	150-500	20-50	2-4	2-3
Термопластичные полиуретаны	$[-R-NH-C(O)-O-R'-O-]_n$	30-56	350-600	15-60	3-5	3-5
Уретановый каучук	$[-OC(O)N-R-]_n$ I $-C(O)$	15-30	280-500	20-60	3-5	4-5
Полиэтилентерефталат	$[-C(O)-C_6H_5-C(O)-O-CH_2-CH_2-O-]_n$	950	10-15	40-60	4-5	4-5
Полиэтилены	$[-CH_2-CH_2-]_n$	12-45	150-600	30-60	2-3	2-3
Фторопласты	$[-CF_2-CF_2-]_n$	10-20	100-400	60	5	5

За счёт комбинирования слоев из различных полимеров можно добиться лучших механических свойств, при этом суммарная толщина многослойного материала может быть на 15–20 % меньше, чем однослойного [33].

Улучшение барьерных свойств возможно путем введения в полимерные слои нанодисперсных модификаторов при использовании сополимеров этилена и винилового спирта (EVON), однородного полиамида, полиакрилнитрила, полиэтилентерефталата, поликетонов и др. [33].

Так, например, компания Du Pont (США) имеет в своем ассортименте большую линейку термопластичных эластомеров (более 100 марок), некоторые из

которых на основе сшитых хлорированных полиолефинов (торговая марка Alсгуп) эксплуатируются в диапазоне от минус 40 до 125°С. Материалы могут перерабатываться методами экструзии, пневмоформования, каландрования.

Поперечносшитые термопласты (торговая марка Dуасгуп) обладают хорошими динамическими свойствами, низкими остаточными деформациями при растяжении и сжатии, широким температурным диапазоном работоспособности (от минус 40 до 145°С), высокой стойкостью к воздействию агрессивных факторов. Для усиления и повышения гибкости в них дополнительно вводят технический углерод и масло–мягчитель [41].

Полиэфирные конструкционные термопластичные эластомеры ТРЕЕ, известные под торговой маркой Nytrel производства Du Pont, обладают хорошей перерабатываемостью на литьевом оборудовании для пластмасс, высокими показателями физических и динамических свойств, а также высокой химической стойкостью. Температурный диапазон работоспособности изделий на их основе лежит в диапазоне от минус 70 до 150°С [42].

Компания Убе Косан (Япония) разработала новый полиамидный эластомер, сочетающий в себе технологичность, тепло - и химическую стойкость и высокую ударопрочность каучуков [43].

В США ведущее место в изготовлении мягких резервуаров занимают компании Uniryal и ATL. Выпускаемые ими резервуары изготавливают из облегченной полиамидной ткани с наружным и внутренним покрытиями из термопластичного полиуретана, что придает резервуарам высокую устойчивость к воздействию хранимых нефтепродуктов, атмосферных осадков, солнечного излучения, озона, высоких и низких температур [43].

Работы по повышению морозостойкости резервуаров последовательно проводит компания Ilk Dover (США), которая занимается разработкой резервуаров для эксплуатации в арктических условиях. В качестве силового слоя ею предлагаются полиамиды фирмы Berlington и полиэфирная ткань Uniryal, а в качестве защитных покрытий – фторсиликон, смеси тиокола с нитрильным каучуком и неопреном, а также полиуретаны на основе простых и сложных

олигоэфиров. Проведенные исследования позволили разработчикам выбрать два основных образца конструкционного материала в качестве силового слоя полиамид, а в качестве защитного покрытия – полиуретан марок Эстан-574 и Эстан-5708 [41].

Поскольку выбранные марки полиуретанов термопластичны, для соединения полотнищ возможно использование сварки токами высокой частоты. Это упрощает сборку швов, наложение заплат и ремонт резервуаров по сравнению с аналогичными операциями при использовании материала с покрытием из других эластомеров (нитрильных или полиуретановых каучуков).

Таким образом, в настоящем разделе диссертационной работы показана актуальность применения полимерных композиционных материалов для транспортирования и хранения нефтепродуктов. Приведены аргументы, такие как: низкая материалоемкость, удельная масса и высокое сопротивление многократному изгибу, – которые обеспечивают преимущества эластичных полимерных материалов по сравнению с металлическими средствами нефтепродуктообеспечения.

В разделе приведены классификационные признаки рукавов и резервуаров для нефтепродуктов, рассмотрено их строение и описана технология производства.

В исторической ретроспективе (материалы на основе бутадиен-нитрильных каучуков → ПВХ → ТПУ) описаны полимеры и композиции на их основе, которые применяются для изготовления изделий для нефтехимии. Приведены особенности рецептур и технологических процессов их переработки в готовое изделие, а также – примеры модификации полимерных композиций для достижения требуемых эксплуатационных характеристик рукавов и резервуаров.

Показано, что в отличие от применения композиций на основе каучуков, где имеют место: многокомпонентный рецепт, достаточно сложный и энергетически затратный процесс смешения, высокотемпературный процесс вулканизации, – переработка ПВХ и ТПУ возможна с применением готовых компаундов по более простой экструзионной технологии через пластикат или расплав полимеров.

1.2 Методы испытаний полимерных материалов для изготовления топливных рукавов и резервуаров

Обоснование методов и выбор лабораторного оборудования для испытаний полимерных материалов обуславливается назначением готового изделия и требованиями, предъявляемыми к ним в зависимости от условий эксплуатации. Требования к полимерным материалам для рукавов и резервуаров можно разделить на несколько групп.

В первую группу входят требования по проницаемости полимерных материалов и экстрагированию из них низкомолекулярных веществ (стойкость полимерного материала при контакте с топливом). Вторая группа включает требования к механическим свойствам полимерных материалов. Третья группа – требования к климатической устойчивости изделия.

Проницаемость полимерного материала определяется при его исследовании в качестве мембраны, которая изолирует жидкость от окружающей среды. Согласно мембранной методике определения проницаемости фиксируется уменьшением массы жидкости, пары которой прошли через мембрану. Метод регистрации массы образца [44] зависит от величины потока:

- при потоке меньше $4 \text{ г}/(\text{м}^2\text{сут})$ используется хроматографический метод определения содержания прошедшего через мембрану вещества;
- при потоке вещества больше данной величины используется гравиметрический метод определения уменьшения массы жидкости.

Метод сорбции образца полимерных материалов в парах или непосредственно жидкости обеспечивает определение коэффициента диффузии вещества в полимере и коэффициента равновесной растворимости вещества в полимере, из которых рассчитывают коэффициент проницаемости [44-46].

Способ оценки механических свойств полимерных материалов, в значительной степени зависит от вида деформации, возникающей в процессе эксплуатации изделия. В условиях эксплуатации рукавов и резервуаров механические нагрузки на изделия приводят к их деформации, поэтому оптимальным способом определения показателей механических свойств является

получение зависимостей напряжение-растяжение, которые дают полное представление о деформационных и прочностных характеристиках полимерных материалов в процессе применения [47, 48].

Прочность при растяжении полимерных материалов оценивается по максимальному напряжению, при котором образец в виде прямоугольной полосы разрушается в процессе удлинения [49]. Испытание проводят на разрывной машине, где образец полимерного материала растягивается с определённой скоростью (100 мм/мин) до разрушения. Модуль упругости рассчитывается в соответствии с законом Гука.

Твёрдость полимерных материалов оценивается по их сопротивлению деформации под воздействием силы, приложенной к твёрдому индентору [48, 49]. Этот метод пригоден для испытаний неоднородных и/или анизотропных материалов, что обусловлено возможностью получения относительно большой глубины отпечатка.

По международной шкале твёрдость резин и полимеров определяется по нескольким методикам: N – нормальный метод, H – метод испытания материалов с высокой твёрдостью, L – метод испытания материалов с низкой твёрдостью и метод M – измерения микротвёрдости. Эти методы различаются в зависимости от диаметра вдавливаемого шарика и уровня применяемой нагрузки, причём параметры подбираются под конкретный материал. Диаметр шарика в методе N составляет 2,5 мм, в методе H – 1 мм. [47, 48].

При определении твёрдости по α -методу Роквелла глубина отпечатка измеряется при приложении общей нагрузки ($F_0 + F_1$), что включает как упругую, так и пластическую деформацию [48].

При определении твёрдости по Шору в качестве индентора используется конус со срезанной вершиной (метод Шора А) или такой же конус, но со сферическим наконечником (метод Шора Д). Если сила прикладывается к индентору через пружину, то для определения измерения твердости используются метод, описанный в стандартах. В этом методе используется шкала Шора А,

которая схожа, но не идентична шкале Шора Д. Шкала Шора Д используется для испытания эластомеров с большей твёрдостью [48].

Определение температуры хрупкости заключается в фиксации наименьшего значения температуры, при котором ни один из испытываемых образцов не растрескивается и не разрушается при ударе молоточком с определённой скоростью [47].

Высокая концентрация напряжений в эластичных резервуарах, возникающая в результате пореза или других повреждений поверхности в процессе эксплуатации, может привести к разрастанию надреза или разрыва. В стандартах описаны формы базовых образцов при испытании на раздир для лучшего закрепления в разрывной машине. Наиболее предпочтительным является образец Т (в форме брюк), который разделяется сдвиговым усилием в противоположных направлениях для каждой части образца под прямым углом к плоскости испытаний образца [48, 49].

Многослойная структура конструкционных материалов для эластичных резервуаров и рукавов определяет необходимость определения прочности сцепления полимерного покрытия и армирующего элемента, в качестве которого используются ткани из синтетических нитей, сетки и другие рулонные материалы. Известен метод определения прочности сцепления покрытия с армирующим элементом, включающий нанесение покрытия на основу, крепление к нему отрывного элемента и прикладывание к отрывному элементу нагрузки, по величине которой судят о прочности сцепления [49].

Сущность методов по определению сопротивления истиранию будут рассмотрены более детально в разделе 1.3.

Специфика эксплуатации рукавов и резервуаров связана с цикличность контактов полимерного материала с нефтепродуктами, что вызывает необходимость определения показателей физико-механических свойств непосредственно при контакте полимерных материалов с нефтепродуктами и после их десорбции из материала [50].

Другая специфика определения показателей физико-механических свойств полимерных материалов технических средств хранения связана со сложным составом нефтепродуктов, который в значительной степени влияет на определение проницаемости полимерных материалов и на их климатическую устойчивость [51].

Топливо имеет сложный состав. Различная молекулярная масса фракций углеводородов и, дополнительно к этому, разная химическая природа представителей отдельных фракций определяют высокую вероятность разделения отдельных фракций во времени в процессе диффузии нефтепродуктов в полимерных материалах [51].

Недостатками известных методов определения стойкости пластмасс к действию химических сред являются:

- большая трудоемкость исследований, связанная с определением значительного количества показателей (изменение массы, линейных размеров, физико-механических свойств в ненапряженном и напряженно-деформированном состоянии до и после контакта с жидкими агрессивными средами);
- признание пластмассы стойкой (хорошей, удовлетворительной) к действию жидких агрессивных сред по результатам изменения исключительно прочностных и деформационных свойств);
- использование стандартных жидкостей А, Б, В, Г, Д, Е [51] в качестве рабочих сред не моделирует реальные условия эксплуатации изделий и не позволяет оценить изменение углеводородного состава нефтепродукта при статическом контакте с полимерными материалами;
- определение показателей свойств полимерных материалов в исходном состоянии без учёта особенностей их применения на всех этапах жизненного цикла эксплуатации, что не позволяет достоверно прогнозировать надёжность материалов в условиях статического и динамического воздействия различных поверхностей, видов топлив и других внешних условий эксплуатации.

Учитывая вышесказанное, можно заключить, что известные методы без определённой доработки не позволяют корректно оценить свойства полимерных материалов после воздействия нефтепродуктов и не дают достоверной оценки

возможности их использования для изготовления рукавов и резервуаров без учета особенностей эксплуатации, таких как воздействие солнечной радиации, соляного тумана, поверхностей, контакт с различными нефтепродуктами и др.

В настоящем разделе работы, исходя из требований, предъявляемых к изделиям для транспортирования и хранения нефтепродуктов, дана классификация показателей свойств. В первую группу вошли показатели, характеризующие требования по проницаемости полимерных материалов и экстрагированию из них низкомолекулярных веществ, во вторую группу вошли показатели, отвечающие за механические свойства полимерных материалов, в третью – показатели требований к климатической устойчивости изделий. Приведены основные показатели перечисленных групп свойств и способы их определения.

1.3 Анализ стандартных методик оценки сопротивления истиранию и лабораторного оборудования

Одним из основных показателей свойств изделий для транспортировки и хранения нефтепродуктов является устойчивость к их истиранию при контакте с различными поверхностями.

Истирание – сложный физический процесс контактного взаимодействия твердых тел, приводящих к разрушению поверхностного слоя [52]. В общем виде истирание материала при контакте с другими твердыми телами можно представить как процесс отделения частиц с поверхностного слоя, проявляющийся в постепенном изменении массы, размеров и формы изделия [53].

На данный момент не существует единого стандарта для определения истирания по причине слишком разных механизмов износа в зависимости от типа воздействия на материал. Параметрами истирания может быть: потеря массы за единицу времени; изменение определенного размера за единицу времени; объем материала, удаленный за единицу времени с единичного пути трения – за один оборот детали или одно колебание тела; потеря объема на единицу нормальной силы нагружения при единичном пути скольжения; относительное измерение

условной величины тела по отношению к тем же условным величинам в эталонном материале [53].

Величина, обратная интенсивности истирания, называется сопротивлением истиранию [53]. Наиболее распространенным видом истирания является абразивное истирание, которое, в свою очередь, подразделяется на несколько видов. Прежде всего, это истирание при контакте с возобновляемой или с не возобновляемой абразивной поверхностью, при котором происходит повреждение поверхности материала твердыми частицами абразива [53]. В этом случае абразивные частицы представляют собой более твердые выступы на контртеле или свободные частицы, которые попадают в зазор между контактирующим субстратами извне. При этом они могут не только истирать поверхность, но и скользить и перекачиваться по ней.

Различают два основных вида деформации материала при действии на него абразивных частиц. Первый – пластическое оттеснение, при котором на его поверхности образуются канавки. В данном случае удаление материала с поверхности истираемого изделия не происходит. Этот вид истирания наиболее близко подходит к условиям эксплуатации рукавов и резервуаров при контакте с землей [54].

Второй вид деформации – резание, при котором с поверхности истираемого изделия происходит сьем материала в виде стружки [54].

При истирании закрепленным абразивом некоторые его частицы вдавливают, а некоторые – срезают изнашиваемый материал. По всей видимости, это зависит от двух определяющих факторов – угла атаки частиц абразивного материала и сдвиговой прочности на границе раздела абразив-полимер, что выражается как отношение напряжения сдвига на границе раздела к пределу текучести на сдвиг пластически деформированного материала [55].

Также достаточно распространенным видом истирания является истирание при высокоскоростном воздействии на материал водной абразивно-песчаной суспензией [55]. При данном методе происходит постоянное ударное взаимодействие материала с абразивными частицами. Поскольку нефтепродукты

при перекачке через эластичные рукава практически не истирают внутреннюю поверхность, этот метод не представляет интереса для рассмотрения в контексте данной работы.

Еще одним важным видом истирания является фрикционное истирание. В данном случае два тела взаимодействуют друг с другом при поверхностном контакте (трении-скольжении) [55]. Место, в котором соприкасаются друг с другом трущиеся и/или скользящие детали, называется местом трибоконтакта. Существуют три фундаментальных понятия, на которых базируется понятие фрикционного механизма трения и износа: фактическая площадь трибоконтакта между телами, межповерхностные связи, образующиеся при формировании контакта и играющие роль в образовании пленки переноса, деформация материала внутри и вокруг зоны контакта при трении/скольжении [52]. Наиболее распространенным фрикционным износом композиционных материалов является фрикционный износ при трении по стали.

Важно отметить, что в реальных условиях при истирании изделия из композиционных материалов практически всегда действуют несколько видов воздействия, что затрудняет разработку моделей истирания и не позволяет достаточно точно прогнозировать их работоспособность в конкретных условиях эксплуатации.

С.Б. Ратнер является одним из основоположников теории истирания пластмасс. Вместе со своими соавторами они связывают истирание с комплексом других механических свойств материалов [56].

В своей работе [56] С.Б. Ратнер, не вдаваясь в детальное рассмотрение механизма разрушения поверхностного слоя и отделения частиц, предложил уравнение, которое показывает влияние механических характеристик материала на его износостойкость. При этом автор указывает на качественный характер предлагаемой зависимости [56]:

$$V \approx \frac{\mu}{H \sigma \varepsilon} \quad (1.1)$$

где: V – истирание по наждачной бумаге; μ – коэффициент трения; H – твердость; ζ – предел прочности при растяжении; ε – относительное удлинение.

С.Б. Ратнер определяет истирание как процесс разрушения материала на поверхности трения. Обычно считается, что чем выше твердость и прочность материала, тем выше его сопротивление истиранию. То есть, если материал более твердый, то выступы жесткого контртела в него внедряются меньше, что усложняет его разрушение.

Важной особенностью уравнения 1.1 является учет роли разрывного удлинения, которое характеризует эластичность материала при разрушении. Автор отмечает, что процесс истирания, состоящий в отделении контактирующих частиц от материала, происходит, когда удлинение, создаваемое контртелом, превышает разрывное удлинение материала в условиях поверхностного растяжения. Таким образом, повышение разрывного удлинения материала играет фундаментальную роль в улучшении его износостойкости.

Поскольку у разных пластмасс предельная деформируемость сильно варьируется, а также зависит от температурного воздействия на материал, анализируя уравнение 1.1, можно ожидать не только уменьшение износостойкости полимерного материала, но и её увеличение при резком росте относительного удлинения.

В случае кристаллических полимеров повышение температуры почти не сказывается на их износе, вплоть до плавления, когда износостойкость резко падает. Например, вследствие размягчения кристаллического полиэтилена при повышении температуры наблюдается резкое снижение момента трения: полимер становится текучим, полимерные цепи свободно перемещаются под влиянием силы тяги контртела. Для поливинилхлорида, напротив, наблюдается увеличение коэффициента трения, что связано с переходом аморфного ПВХ из стеклообразного в высокоэластическое состояние: повышается деформируемость и, как следствие, увеличивается площадь контакта между трущимися телами [56].

Изначальные представления С.Б. Ратнера о процессе износа полимеров и связи их сопротивления истиранию с механическими свойствами послужили основой для разработки видоизмененных и дополненных моделей износа полимерных материалов другими исследователями.

Kenneth G. Budinski [57-58] провел сравнительный анализ различных материалов при истирании на полужакрепленном абразиве. Для каждого материала была определена пластическая деформация при вдавливании шарика диаметром 6 мм до фиксированной глубины в 1,25 мм. Предполагалось, что именно пластическая деформация материала приводит к образованию борозд на поверхности образцов в результате истирания.

В результате была предложена эмпирическая формула определения износостойкости (1.2), которая в результате показала плохую корреляцию с результатами реальных экспериментов.

$$W = \mu (Se) \quad (1.2)$$

где: w – скорость истирания; μ – коэффициент трения песка по пластиковой поверхности (режим полужакрепленного абразива); Se – площадь под кривой в координатах «деформация при вдавливании шарика – объемный износ».

Совместные исследования А.А. Сепна и соавторов [59] были направлены на попытку интеграции моделей истирания, предложенных учеными Ратнером и Budinski. В рамках этих исследований авторы изучили износ композитов на основе поливинилхлорида, усиленных частицами сверхвысокомолекулярного полиэтилена в различных пропорциях (5, 10, 20, 25, 30 %). В качестве абразива использовалась смесь осколков стекла, пемзы и каменистых остатков. Исследование выявило, что истираемость значительно зависит от вида нагрузки на образец: при фиксированной глубине проникновения в материал скорость истирания увеличивалась вследствие роста энергии деформации. Это объясняется тем, что чем жестче образец, тем большую силу необходимо приложить для достижения одинаковой глубины проникновения. С другой стороны, при фиксированной нагрузке наблюдался обратный эффект: скорость истирания уменьшалась из-за увеличения энергии деформации образца. На основании результатов исследований авторы предложили использовать энергию пластической деформации вместо энергии разрушения, что позволяло упростить

модель Ратнера и получить чуть более высокую корреляцию (86% по сравнению с 83% в модели Ратнера).

Существует достаточно много и других моделей, результаты применения которых сопоставляются с моделью Ратнера.

Horst Czichos [60] предложил уравнение (1.3) для прогнозирования истирания полимер-металл. Истирание по металлу он определял как абразивный износ, так как в системе кроме контакта двух тел присутствовали продукты износа, которые и выступали в роли абразива.

$$W \approx K ArS \quad (1.3)$$

где W – абразивный износ; Ar – площадь контакта абразивного тела с поверхностью полимера; S – дистанция износа; K – вероятность образования частиц мусора при износе.

В работе [61] проводилось исследование двухфазного механизма истирания наполненных полимерных материалов при трении по абразивной наждачной бумаге различного размера, твердости и природы зерен. Полученные результаты показали, что увеличение содержания наполнителя в полимере приводит к увеличению его истирания при трении по наждачной бумаге. При любом размере зерен абразива на поверхности износа образовывались микротрещины, которые распространялись перпендикулярно от следа реза абразивных зерен и непосредственно влияли на абразионную стойкость. Вероятность образования микротрещин при трении по наждачной бумаге авторы обозначили Ω . Этот показатель в основном зависит от размера абразивных зерен; иными словами, чем крупнее зерна на наждачной бумаге, тем выше значение Ω . В исследовании была предложена обобщенная формула износа:

$$W \approx \Omega \frac{H^{0,5}}{G} \quad (1.4)$$

где W – абразивный износ; H – общая твердость композита; G – энергия разрушения.

В исследованиях Н. Sin, N. Saka, N.P. Suh [62, 63] изучалось влияние размера зерен абразива на истираемость полиметилметакрилата. Авторы использовали схему истирания типа «палец-диск» с жестко закрепленным карбидокремниевым

абразивом. Измерения проводили при различных тангенциальных скоростях и нагрузке на образец. При увеличении размера зерен абразива с 10 до 100 мкм, коэффициент трения увеличивался примерно на 20%, а при дальнейшем увеличении размера зерен абразива – оставался неизменным. Также выявлено, что с увеличением абразивности и номинального давления на образец происходило увеличение истирания, однако уровень износа достигал некоторой критической точки, после которой величина износа оставалась практически на постоянном уровне. Эта критическая точка соответствовала диаметру зерен абразива 80 мкм для всех исследованных поверхностей.

При рассмотрении влияния относительной твердости абразива и истираемого образца авторы [63] определили критический параметр твердости: сопротивление материала увеличивается, когда его твердость превышает примерно 80% жесткости абразива.

Если микротвердость материала, подвергшегося износу, сопоставима с твердостью абразивного материала, то скорость износа прекращает подчиняться абразивному механизму. При заданной нагрузке частицы абразива не могут проникнуть глубоко в материал и контакт абразивных частиц становится менее очевидным даже для крупных абразивных зерен. В этом случае увеличение твердости материала или снижение твердости абразива способствует переходу от абразивного износа к износу скольжения. Таким образом, авторы работы пришли к выводу, что очень маленькие частицы абразива (меньше 0,1 мкм) могут не действовать как абразивные частицы и оказывать крайне малое воздействие на абразивный износ. Кроме того, исследование показало, что угол атаки абразивных зерен также влияет на скорость износа. При угле атаки более 45° увеличение истирания практически не происходило.

Сложность описания процессов, происходящих при истирании твердых тел, привела к существованию многочисленных методик и видов испытательных машин и стендов для оценки их свойств при трении [65-74].

Схемы основных типов лабораторного оборудования для проведения испытаний полимерных материалов общего назначения на истирание представлены на рис.1.13.

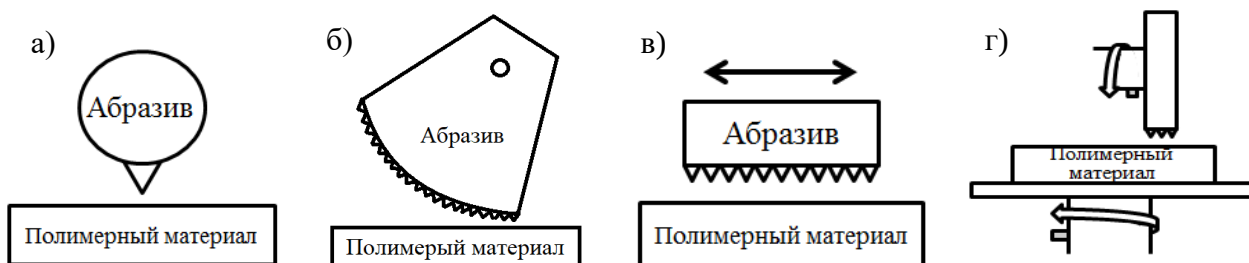


Рисунок 1.13.– Схемы оборудования для испытаний полимерных материалов общего назначения на истирание: с локальным неподвижным абразивом в форме «зуба», расположенным на каретке, совершающей возвратно-поступательное движение в плоскости расположения образца (а), с неподвижным абразивом, совершающим возвратно-поступательные движения (б), неподвижным абразивом, расположенным на контактирующей с образцом поверхности каретки, совершающей возвратно-поступательное движения в плоскости расположения образца (в) и абразивом, расположенным по всей поверхности вращающегося диска (г)

Проведение испытаний на истирание с использованием лабораторного оборудования с локальным расположением абразива в форме «зуба» (рис.1.13 а) соответствует контакту истираемого материала с крупными твердыми частицами, например, частицами песка на твердой поверхности. В таких условиях эксплуатации истирание изделий происходит с образованием на поверхности отдельных борозд [65].

Формирование борозды является следствием действия силы трения на относительно небольшой поверхности. Режимы испытаний, имитирующие контакт оболочки с твердыми частицами, не в полной мере соответствуют условиям эксплуатации изделий, истирание которых при хранении, транспортировке и эксплуатации приводит к уменьшению значительной по площади поверхности толщины [64].

Для определения истираемости обувных материалов в соответствии с ГОСТ 11529-86 [66] используется машина с возвратно-поступательным движением качения (рис.1.13 б, рис.1.14) [67]. Сущность метода заключается в определении

величины уменьшения толщины материала при истирании в течение заданного количества циклов или в определении количества циклов истирания слоя износа на всю его толщину.

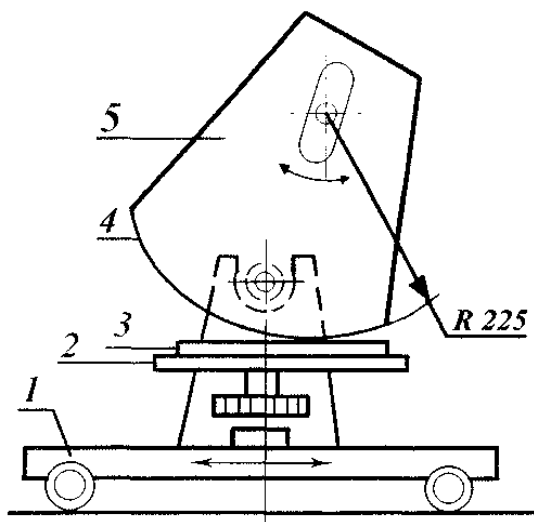


Рисунок 1.14 – Машина с возвратно-поступательным движением качения по ГОСТ 11529-86: 1 – площадка, 2 – стол, 3 – образец, 4 – шлифовальная шкурка, 5 – рабочий элемент [66]

Истирание значительной по площади поверхности материалов с регулируемой скоростью процесса возможно при использовании устройства, в котором абразив имеет форму полоски, расположенной на нижней поверхности каретки, совершающей возвратно-поступательное движение (рис.1.13 в).

Другой вариант истирания значительной площади поверхности может быть реализован на оборудовании, где абразив представляет собой бесконечную ленту, расположенную на диске, совершающем вращательное движение. Одновременно с диском вращается платформа, на которой размещен образец. Диск и платформа вращаются в различных плоскостях (рис.1.13 г).

Конструкция приборов, схемы которых представлены на рис.1.13 (в, г), предусматривает варьирование скорости движения абразива с имитацией продолжительности истирания и учитывает силу трения. Скорость истирания в приборе с рис. 1.13 (в) регулируется движением каретки, а в приборе 1.13 (г) – скоростью вращения диска с абразивом. Сила трения регулируется набором сменных грузов. Кроме того, в устройствах предусматривается регулирование твердости абразивов.

Общий вид лабораторного оборудования с абразивом в форме полосы на нижней поверхности каретки, совершающей возвратно-поступательное движение, представлен на рисунке 1.15.

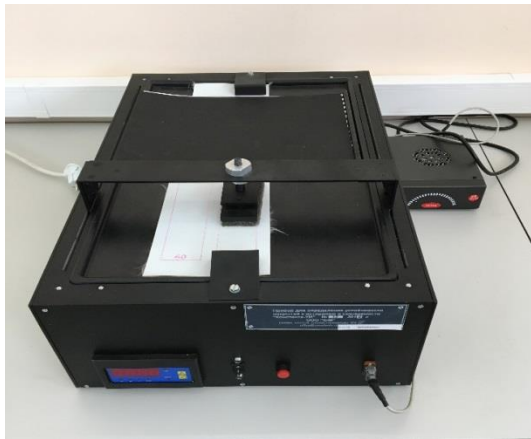


Рисунок 1.15 – Прибор «Константа»

В приведенном приборе каретка при достижении предельного положения в определенном направлении движения останавливается и начинает двигаться в обратную сторону. Остановка каретки в крайнем положении, а также момент изменения направления движения приводят к импульсному воздействию абразива на поверхность образца, что искажает экспериментальные результаты определения массы [68].

Кроме того, при использовании лабораторного оборудования типа «Константа» возникает требование к натяжению образца в момент проведения эксперимента. Для неармированных полимерных материалов натяжение приводит к возникновению эластических деформаций и изменению структуры поверхностного слоя образца с искажением результатов испытаний на истирание.

Устройство лабораторного оборудования «Прибор Табера для испытаний устойчивости различных материалов и покрытий к истиранию и износу МТ 192» (прибор Табера) (рис.1.16) соответствует схеме истирания, представленной на рис.1.13 г. В приборе истирание образца происходит при одновременном вращении диска с абразивом в форме бесконечной ленты и платформы, на которой расположен образец [69].



Рисунок 1.16 – Прибор Табера для испытаний устойчивости различных материалов и покрытий к истиранию и износу MT 192

Действие абразива в приборе Табера в значительной степени соответствует процессу истирания рукавов и резервуаров как в условиях хранения, так и в условиях эксплуатации изделий, связанных с действием силы трения различной величины. При хранении истирание оболочки резервуаров происходит под действием силы трения относительно небольшой величины, которая возрастает под действием механической нагрузки, возникающей при заполнении резервуаров.

При проведении испытаний с использованием прибора Табера сила трения абразива регулируется массой грузов, что по точности значительно превосходит лабораторное оборудование «Константа». Сменные абразивы различной жесткостью, кроме изменения величины силы трения, позволяют имитировать истирание материалов при контакте с поверхностями различной твердости. Способ крепления абразива в приборе Табера ограничивает его коробление, что обеспечивает постоянный и равномерный контакт абразива с поверхностью образца в течение всего времени эксперимента [69].

Результаты, полученные в ходе испытаний материалов на истирание, требуют нормированного метода обработки экспериментальных данных, который обеспечивает получение стандартного критерия оценки истирания, такого как уменьшение массы образца в процессе действия постоянной силы трения за один оборот вращения абразива или заданное количество оборотов. Основные стандартные критерии оценки истирания материалов представлены в табл. 1.9.

Таблица 1.9– Стандартные критерии оценки истирания полимерных материалов

Наименование нормативного документа	Параметр для оценки истирания
ASTM D3389-21 Стандартный метод испытаний на стойкость к истиранию тканей с покрытием (шлифовальная машина с вращающейся платформой)	уменьшения массы образца за один оборот абразива.
EU ISO 9352 Пластмассы. Определение износостойкости при помощи абразивного круга	число оборотов, необходимых для достижения заданного ухудшения внешнего вида образца; рассеивание света после определенного числа оборотов абразива
ASTM D 6279–15 Стандартный метод испытаний на стойкость к царапанию путем абразивного истирания высоко глянцевого покрытия	число оборотов, необходимых для достижения заданного ухудшения внешнего вида образца

В стандарте ASTM D3389 [71] для оценки истирания используется критерий, отражающий уменьшение массы образца за один оборот вращения абразива.

В стандартах EU ISO 9352 [72] и ASTM D 6279–15 [73] предложено несколько критериев оценки истирания, такие как уменьшение толщины, массы или рассеивание света после действия определенного числа оборотов абразива, а также число оборотов, необходимое для достижения заданного ухудшения внешнего вида образца.

Практически каждый из рассмотренных критериев уменьшения массы образца за определенное число оборотов абразива можно использовать для сравнения результатов испытания полимерных материалов на истирание. Единственным требованием к условиям испытаний является нормированная сила трения или проведение испытаний при постоянной нагрузке на абразив.

Применение критерия, характеризующегося изменением внешнего вида поверхности образца, имеет практическое значение для оценки качества лакокрасочных покрытий в условиях действия на поверхность твердых частиц, но этот критерий не позволяет оценить изменение толщины материала [72-73].

Таким образом, в работе:

1. проведен анализ литературы, посвященной современным подходам к проектированию и оценке эксплуатационных характеристик полимерных материалов для хранения и транспортирования нефтепродуктов;

2. Показаны преимущества применения полимерных композиционных материалов для транспортирования и хранения нефтепродуктов по сравнению с металлическими средствами нефтепродуктообеспечения:

2.1 низкая материалоемкость;

2.2 удельная масса;

2.3 высокое сопротивление истиранию и многократному изгибу и др.;

3. Подробно описаны эластичные полимерные рукава и резервуары для хранения и транспортирования нефтепродуктов, рассмотрено их строение и описана технология производства;

4. Приведены особенности рецептур полимерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков и основные технологические операции их переработки в готовые изделия;

5. Показано преимущество применения для производства эластичных изделий нефтеперекачки и хранения ПВХ и ТПУ, которые в отличие от резин не требуют сложных рецептур, а могут быть использованы в виде готовых компаундов и перерабатываться по более простой экструзионной технологии через пластикат или расплав;

6. Исходя из требований, предъявляемых к изделиям для транспортирования и хранения нефтепродуктов, дана классификация показателей их свойств, включающая показатели:

6.1 проницаемости полимерных материалов и экстрагирование из них низкомолекулярных веществ;

6.2 отвечающие за механические свойства полимерных материалов;

6.3 климатической устойчивости изделия;

7. Приведены основные показатели перечисленных групп свойств и способы их определения.

8. Проведен анализ стандартных методик оценки сопротивления истиранию эластичных полимерных материалов, как одного из важнейших критериев оценки их работоспособности в реальных условиях эксплуатации при контакте с поверхностями различной природы, а также воздействий климатических факторов.

9. Описаны приборы и методики испытаний материалов на истирание с указанием их преимуществ и недостатков.

10. Рассмотрены общие подходы к моделированию оценки процесса истирания полимерных материалов в зависимости от времени действия или величины силы трения.

11. Обозначено противоречие между требованием снижения материалоемкости современных полимерных изделий нефтепродуктообеспечения с одновременным обеспечением их высокого сопротивления к истиранию.

В связи с частой сменой ассортимента изделий и перехода с одного марочного состава полимеров на другие, а также преодоления выше сформулированного противоречия возникает необходимость разработки методики оценки истирания полимерных материалов в различных условиях эксплуатации.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны полимерные изделия, имеющие широкое применение в нефтехимии для хранения и транспортировки нефтепродуктов.

Полимерные резервуары на основе термопластичных полиуретанов

Эластичные резервуары марки ЭР-50, производства ООО «НПФ Политехника» на основе полиуретанов трех марок термопластичных полиуретанов: CoolThane L3290 NESUe (далее – ТПУ 3290), ТПУ EREZ 2037 CP (далее – ТПУ 2037) и ТПУ 2105 (далее – ТПУ 2105).

Все изделия представляли собой трехслойные композиционные материалы, состоящие из двух полимерных (внутреннего и внешнего) слоев на основе термопластичного полиуретана и промежуточного армирующего слоя на основе полиамидного корда. Основные паспортные характеристики материала, из которого состоят эластичные резервуары, приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1– Характеристики материалов, из которых изготавливаются резервуары на основе полиуретанов

Название	ТПУ 3290	ТПУ 2037	ТПУ 2105
Страна производства	США	Израиль	Китай
Вес ткани, г/м ²	530	510	540
Общий вес, г/м ²	1090 (± 102)	1230	1100
Твердость по Шору А, ед	92,5	96,3	92,0
Прочность на разрыв, Н	156	196	174
Адгезия покрытия, н/см	52	30	40
Морозостойкость, °С	< минус 50	< минус 50	< минус 50
Сопротивление проколу, кН	1 000	1 862	1 000
Скорость диффузии, гм/м ² /24ч	< 38	< 50	< 45

Полимерные резервуары на основе поливинилхлорида

Эластичный резервуар производства ООО «Политекс» на основе пластифицированного поливинилхлорида марки ПВХ 1336-01, представляющий собой трехслойный материал, аналогичный по структуре материалам из ТПУ.

Рукава резиновые напорно-всасывающие

Рукава резиновые напорно-всасывающие с текстильным каркасом неармированные, выполненные по ГОСТ 5398-76 [10], получены на основе смеси каучуков СКН-26М и СКН-40М и состоящие из внутреннего маслбензостойкого, силового полиамидного и наружного атмосферостойкого слоев. Рецепт поверхностного слоя резинового рукава представлен производителем и приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Рецепт поверхностного слоя резинового рукава [23]

Компоненты рецепта	мас.ч на 100 мас.ч каучука
СКН-18	50,0
СКН-40	50,0
Белила цинковые	5,0
Магнезия жженая	2,5
Сантафлекс УР	1,5
Араоксинеозон	1,0
Озокерит	3,0
Сажа ПМ15	75,0
Стеарин	1,0
Дибутилсебацинат	20,0

Из всех вышеперечисленных изделий для целей настоящей работы были получены плоские образцы композиционных материалов по ASTM D3389 [71].

В качестве нефтепродуктов использовали: автобензин Нормаль-80 по ГОСТ Р 51105-2020 [74], дизельное топливо ЕВРО сорт С, вид III по ГОСТ Р 52368-2005 (ЕИ 59 2009) [75], топливо для реактивных двигателей ТС-1 по ГОСТ 10227-86 [76]. Перечень основных топлив, включая разработчика и предприятие-изготовитель, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Перечень основных топлив, используемых в экспериментальной части диссертационной работы

Наименование и условное обозначение топлив		Разработчик	Предприятие-изготовитель		
Марка	Стандарт (спецификация)		Наименование	Юридический адрес	Место производства
Нормаль-80	ГОСТ Р 51105-2020	ОАО «ВНИИ НП»	ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ»	Россия, 644040, г. Омск, пр-т Губкина, д.1	ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» Россия, 644040, г. Омск, пр-т Губкина,1
Дизельное топливо ЕВРО сорт С, вид III	ГОСТ Р 52368-2005 (ЕИ 59 2009)	ОАО «ВНИИ НП»	ООО «Нижневартовское нефтеперерабатывающе объединение»	Россия, 628616, Тюменская обл., г. Нижневартовск, ул. Менделеева, 14	ООО «Нижневартовское НПО» Россия, 628616, Тюменская обл., г.Нижневартовск, ул. Менделеева, д. 14
ТС-1	ГОСТ 10227-86	Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР	ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»	Россия, 614055, г. Пермь, ул. Промышленная, д. 84	ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» Россия, 614055, г. Пермь, ул. Промышленная,84

2.2 Методы исследования

Метод анализа структуры полимерных материалов

Для анализа микроструктуры поверхности образцов полимерных материалов использовали сканирующий электронный микроскоп (SEM) марки Tescan VEGA 3 SBH, снабженный электронной пушкой и вольфрамовым нагреваемым катодом с термоэлектронной эмиссией и возможным увеличением от 4,5 до 1 000 000 х.

Для дополнительного анализа исследования морфологии поверхности до и после воздействия истирающего элемента применяли атомно-силовой микроскоп Ntegra Solaris с опцией сканирования в ближнем поле. Пространственное разрешение для измерительной головки по осям X, Y составляло <2 нм, а по оси Z - 0,01 нм.

Метод спектрального анализа

Спектральный анализ образцов проводили с применением спектрометра ИК-Фурье Nicolet iS10 фирмы Thermo Electron Corporation (США) (рис. 2.1). Спектральный диапазон которого составлял от 7800 до 350 см⁻¹, спектральное

разрешение – не более $0,4 \text{ см}^{-1}$, пределы допускаемой абсолютной погрешности шкалы волновых чисел $\pm 0,2 \text{ см}^{-1}$, уровень псевдорассеянного света – не более $0,1 \%$.



Рисунок 2.1 – ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS10

Исследование теплофизических свойств полимерных материалов

Теплофизические свойства термопластичных полиуретанов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 Phoenix (рис. 2.2) в интервале температур от 20 до 200 °С при скорости сканирования - 10 град/мин и навеске образца 11 ± 1 мг. Температурную шкалу и энтальпию плавления калибровали по стандартному образцу индия (температура плавления $T_{пл} = 156,6 \text{ °С}$, удельная теплота плавления $\Delta H = 28,44 \text{ Дж/г}$). Температуру плавления $T_{пл}$ определяли по экзотермическому максимуму пика плавления на термограммах ДСК. Теплоту плавления образцов ΔH_i рассчитывали по площади пика плавления, ограниченного базовой линией согласно ГОСТ 55134-2012 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Общие принципы» [77].



Рисунок 2.2 – Универсальный дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix

Определение взаимодействия материалов с нефтепродуктами

Метод заключался в выдерживании полимерного материала в контакте с топливом при заданных температуре и времени испытаний. Подготовленные образцы полимерных материалов диаметром 120 мм кондиционировали в климатической камере (рис. 2.3) при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности $70 \pm 10\%$ в течении 48 часов.



Рисунок 2.3 – Общий вид климатической камеры SM-60/75-250-TX

Выбранный нефтепродукт делили на две равные по массе части и помещали в контейнеры № 1 и 2 (рис. 2.4 а). Замеряли массу образца полимерного материала до контакта с нефтепродуктом и помещали в контейнер № 1. Контейнеры № 1 и 2

выдерживали в климатической камере (рис. 2.4 б) в течение 168 часов при температуре 70 °С. После испытаний контейнеры № 1 и 2 охлаждали до комнатной температуры.

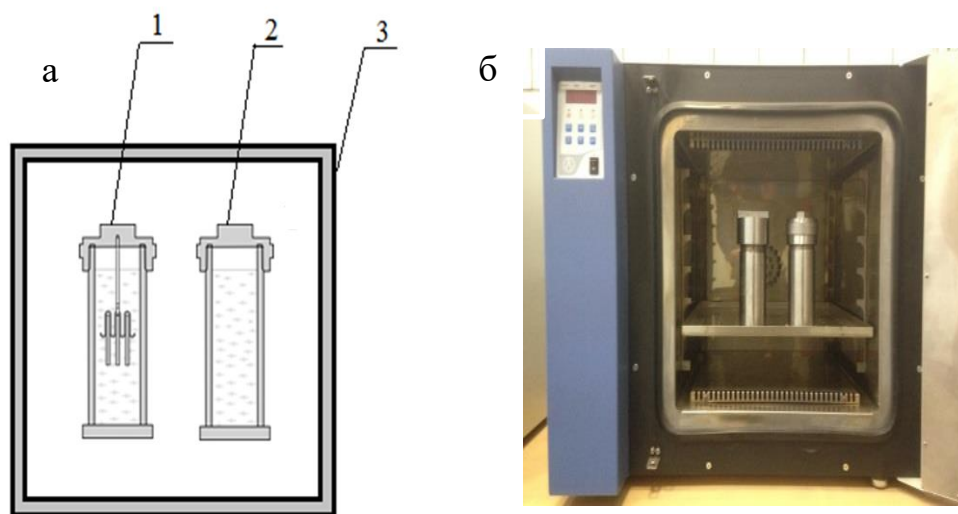


Рисунок 2.4 – Схема и общий вид экспериментальной установки для определения взаимодействия полимерных материалов с нефтепродуктами:

а– схема установки: 1 – контейнер с образцами ПМ и топливом, 2 – контейнер с топливом, 3 – термостат; б–общий вид установки

Испытанные образцы помещали в сушильный шкаф при температуре 50 °С на 24 часа до постоянной массы, после чего производили их взвешивание. За критерий взаимодействия материала с топливом принимали изменение массы образца до и после выдержки в топливе и сушки до постоянной массы.

Метод определения топливопроницаемости полимерных материалов

Топливопроницаемость определяли в соответствии с ГОСТ 27896-88 [78]. Сущность гравиметрического метода определения топливопроницаемости полимерного материала заключалась в определении изменения массы испытуемого топлива, прошедшего через образец ТПУ за определенное время.

Метод включал использование универсальной топливной ячейки (рисунок 2.5) и термостата с регулируемым обдувом.

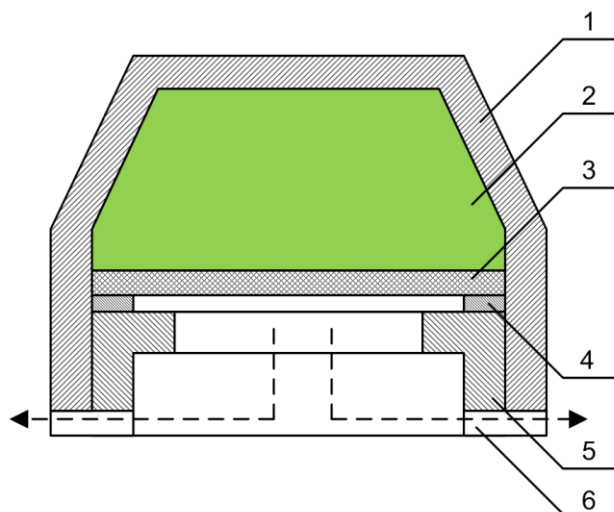


Рисунок 2.5 – Конструкция универсальной ячейки (1 – корпус ячейки; 2 – образец моторного топлива; 3 – образец исследуемого ТПУ; 4 – уплотнительное кольцо; 5 – запорное кольцо; 6 – отверстия вентиляции для удаления выделившегося топлива с поверхности ТПУ)

Образцы для оценки проницаемости топлив имели форму круга с диаметром 70 мм. Образцы вырезали вручную или вырубали цилиндрическим штанцевым ножом. Для заготовки образцов из изделий выбирали ровный участок без неровностей и уплотнений. Толщину каждого образца измеряли в пяти точках, равномерно расположенных на образце. За толщину образца принимали среднее арифметическое полученных измерений. Толщина испытываемых образцов не должна отличаться между собой более чем на 10%. Количество испытываемых образцов было не менее трех.

Образцы протирались этиловым спиртом для исключения посторонних веществ. Универсальная топливная ячейка промывалась бензином и протиралась этиловым спиртом. Затем Образцы ТПУ и ячейки высушивали при температуре 23 ± 2 °C не менее 20 мин.

Мерным цилиндром в каждую ячейку заливалось топливо в количестве 50 мл. Далее ячейки переворачивались так, чтобы топливо контактировало с образцами ТПУ, проверяют на герметичность. Собранные ячейки не позднее 5 мин с момента сборки взвешивались на весах с погрешностью 0,002 г.

При проведении испытаний при повышенных температурах ячейки помещаются в предварительно нагретый до 70 °С термостат с предельным отклонением ± 1 °С (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Процесс проведения исследования топливопроницаемости ТПУ

Продолжительность испытаний составляла 168 час с допускаемым отклонением ± 5 мин. Каждые 24 часа с момента начала испытаний ячейки доставали из термостата, охлаждали в эксикаторе в течении 0,5 часов, взвешивали и после этого ячейку помещали обратно в термостат не позднее 1 часа после извлечения.

По окончании испытаний рассчитывали коэффициент проницаемости среды через образец полимерного материала по формуле 2.1:

$$P_{\text{грав}} = \frac{\Delta m * l}{S * \Delta \tau} \quad 2.1$$

где: $P_{\text{грав}}$ – коэффициент проницаемость $\text{г} * \text{см}^{-1} * \text{с}^{-1}$; Δm – масса среды, прошедшая через образец за время между двумя взвешиваниями, г; l – толщина образца, см; S – площадь рабочей поверхности образца, см^2 ; $\Delta \tau$ – время между двумя взвешиваниями, с.

За результат испытания принимали самый высокий коэффициент проницаемости для образца. Высчитывали средний арифметический коэффициент

проницаемости среди всех образцов одного материала, допускаемое расхождение между которыми не превышало 15%.

Исследование воздействия солнечной радиацией на полимерные материалы

Для проведения исследований по влиянию солнечной радиации на образцы полимерных материалов использовали камеру солнечной радиации с системой орошения Solarbox 3000e, общий вид которое представлен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Камера солнечной радиации с системой орошения Solarbox 3000e

Методика испытаний проводилась согласно стандарту ISO 4892-2A [79]. Образцы полимерных материалов подвергали воздействию солнечного излучения с интенсивностью 550 Вт/м^2 в течение 42 суток при температуре 65°C и относительной влажности 80%, что ориентировочно соответствует 2 годам эксплуатации в районах с умеренно-континентальным климатом.

Исследование воздействия соляного тумана на полимерные материалы

Воздействие соляного тумана на образцы полимерных материалов выполняли стандартизированным методом по ГОСТ 30630.2.5-2013 [80]. Испытуемые образцы материалов помещались в камеру соляного тумана ASCOTT S120ip, общий вид которое представлен на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – Камера соляного тумана ASCOTT S120ip

Раствор натрий хлора в воде, концентрация которого по массе составляла 5 ± 1 %, рН, с помощью сжатого воздуха распылялся в камере, образуя мельчайшую водяную пыль (туман), которая опадала на образцы в виде конденсата. Скорость выпадения конденсата составляет примерно 1 — 2 мл на 80 см². Показатель рН раствора варьируется от 6,5 до 7,2. Время воздействия, на протяжении которого без перерыва туман из соли распылялся на образцы составляло 168 часов. Температура, поддерживаемая во время проведения испытания равна 35 ± 2 °С, а влажность — 95 %.

Исследование морозостойкости полимерных материалов

Сущность методики заключается в определении самой низкой температуры, при которой испытуемый образец полимерного материала без повреждений закручивается на 200 градусов при приложении заданного крутящего момента. Испытания проводились на анализаторе температуры холодного перегиба RR/CFLEX (RayRan) в соответствии со стандартом BS 2782 Part 1 [81]. Рабочая среда - спирт этиловый технический по ГОСТ 17299 [82], а охлаждающая среда - двуокись углерода твердая по ГОСТ 12162 [83].

Образец погружается в охлаждающую камеру, запускается циркуляционная система и поддерживается постоянная температура в течение 5 минут. Далее к образцу прикладывается заданный крутящий момент – 0,057 Н·м. По истечении 5

секунд фиксируется угломер в установившейся позиции и возвращается в нулевую позицию, фиксируется поворотный упор. Включается нагреватель, и снимаются показания угла закручивания через каждые 5°C , повторяя испытания в соответствии с предыдущим описанием, пока угол закручивания не достигнет 405 градусов. Схема прибора представлена на рис. 2.9.

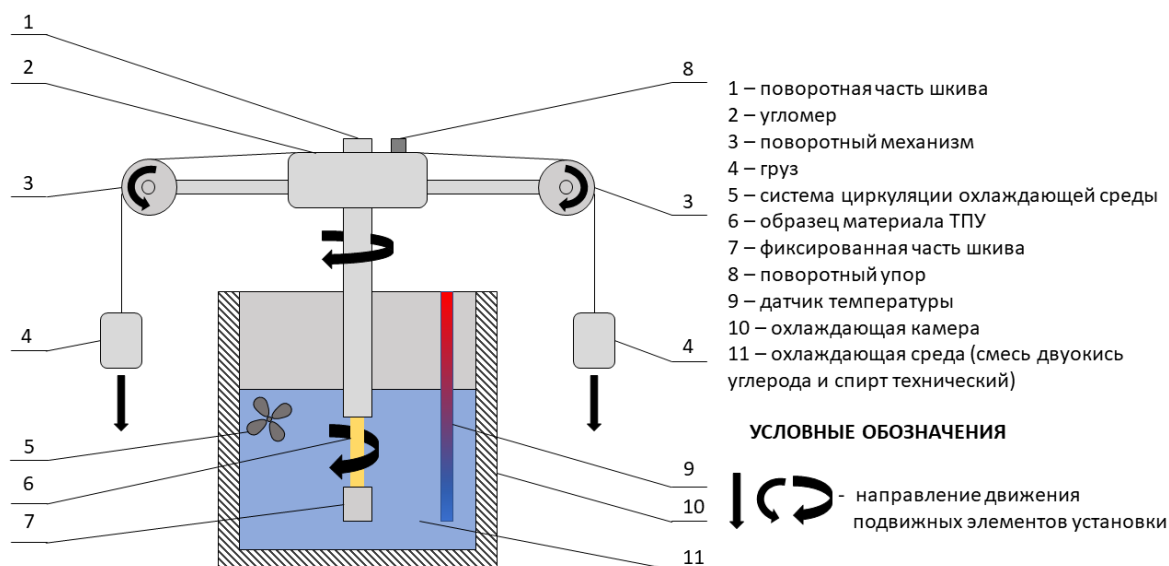


Рисунок 2.9 – Принципиальная схема прибора для оценки морозостойкости полимерных материалов

Результаты испытаний обрабатываются графическим способом. Строится зависимость между углом закручивания и температурой. Из графика определяется температура, при которой испытуемый образец закручивается на 200 градусов.

Результат испытания каждого образца ТПУ и среднее арифметическое значение температуры, при которой испытуемый образец закручивается на 200 градусов, вычисляется на основании результатов испытаний не менее трех образцов.

2.3 Методика испытаний полимерных материалов на истирание с применением прибора «Табера»

Для проведения испытаний на истирание использовали образцы промышленных рукавов и резервуаров разного химического состава для транспортировки горюче-смазочных материалов, из которых при помощи

специального механического устройства вырезали диски диаметром 120 мм. При вырезке образцов исключали механическое воздействие на их рабочую поверхность, которая имела форму кольца с внутренним диаметром 60 мм и внешним - 70 мм. Для проведения каждого испытания использовали не менее 3 образцов.

Готовые образцы выдерживали под постоянным грузом, приложение которого не вызывало их сжатия более чем на 5 % по толщине. Время выдержки составляло 24 часа при температуре $T=20\pm5$ °С.

Далее образцы известной массы закрепляли на платформе прибора таким образом, чтобы образец плотно прилегала к рабочей поверхности устройства без образования неровностей и складок. Испытания проводили при скорости вращения абразива 60 ± 2 оборота/мин и общей нагрузке, включающей массу сменных абразивов и массу устройства для их крепления, равной 0,50; 0,75; 1,00 и 1,25 кг или, соответственно, при силе трения 5,0; 7,5; 10,0 и 12,5 Н.

Твердость абразива подбирали экспериментально исходя из уменьшения массы образцов при заданном количестве оборотов абразива, которое регистрировалось электронными весами с классом точности измерения $\pm 0,002$ г. Уменьшение массы образцов регулировали нагрузкой, определяющей силу трения и увеличением количества оборотов абразива.

Ширина абразива, которая определяет ширину полосы истирания поверхности образцов, составляла 10 мм. В процессе испытаний визуально контролировали ширину полосы истирания, увеличение которой свидетельствовало о том, что абразив вышел из зажимов.

Перед определением массы образца, которое выполнялось после каждого заданного количества оборотов абразива, с его поверхности удаляли твердые частицы, присутствие которых искажало экспериментальные результаты. Для удаления твердых частиц с поверхности образца во время проведения испытания и перед взвешиванием применяли специальный пылесос с разряжением не менее 0,2 атм.

По полученным экспериментальным результатам строили графические зависимости уменьшения массы образцов от количества оборотов абразива при заданной силе трения. Для каждой силы трения определяли вид зависимостей уменьшения массы от количества оборотов и коэффициент детерминации. После определения вида зависимостей для каждой силы трения рассчитывали скорость истирания.

Далее получали зависимости скорости истирания от силы трения, которая изменялась в ряду значений 5,0; 7,5; 10,0 и 12,5 Н и определяли их вид.

Метрологическая оценка результатов испытаний проводилась по расчету показателя "сходимость" в соответствии с требованиями РД 50-262-81 [84] с необходимой доверительной вероятностью не менее 0,95.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ИСТИРАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДСТВ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

В условиях непостоянства сырьевого рынка, смены поставщиков полимерных материалов, а также постоянно возрастающих требований к готовым изделиям возникает необходимость разработки универсальных методик, позволяющих проводить численное сравнение одного или нескольких показателей свойств различных материалов между собой и прогнозировать работу на протяжении всего времени эксплуатации готовых изделий. Для полимерных материалов, предназначенных для транспортирования и хранения топлив, таким показателем является сопротивление истиранию, а наиболее объективной методикой его определения, позволяющей учитывать различные условия истирания (как было показано в Разделе 1.3 данной диссертационной работы), – методика определения сопротивления истиранию с использованием прибора Табера.

3.1 Исследование сопротивления истиранию полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов с применением стандартной методики испытания

Любая методика испытаний, в том числе методика оценки сопротивления истиранию полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов, должна быть валидной и отражать реальные условия эксплуатации готовых изделий, таких как сила трения при контакте с поверхностями разной твердости, продолжительность истирания, воздействие факторов окружающей среды, давление и агрессивность перекачиваемых или хранимых нефтепродуктов.

В меньшей степени истирание полимерных материалов зависит от температуры, изменение которой в условиях эксплуатации эластичных резервуаров

и рукавов, как правило, не приводит к изменению физического состояния полимеров, а вызывает лишь незначительное изменение их твердости [85].

Как было показано в Разделе 1.3, для испытания полимерных материалов на истирание можно руководствоваться стандартным методом определения этого показателя по ASTM D3389 [71], а сами испытания проводить на приборе Табера. Преимущества данного прибора заключаются: в возможности изменения силы трения абразива при помощи грузов различной массы с точностью, превосходящей другое лабораторное оборудование; в применении абразивов различной жесткости, которые кроме изменения величины силы трения позволяют имитировать истирание полимерных материалов при контакте с поверхностями различной твердости; в способе крепления абразива, который обеспечивает постоянный и равномерный контакт с поверхностью испытуемого образца в течение всего времени проведения эксперимента.

В процессе истирания полимерных материалов в реальных условиях эксплуатации при контакте с абразивным элементом прежде всего происходит воздействие на внешний слой, выраженное в появлении на нем борозд, утончений и различных включений, и, соответственно, в уменьшении его толщины [86].

В качестве объекта исследования процесса истирания с целью разработки методики оценки данного показателя, отражающей реальные условия эксплуатации готовых изделий, использовали образцы промышленно выпускаемых резервуаров на основе ТПУ 3290.

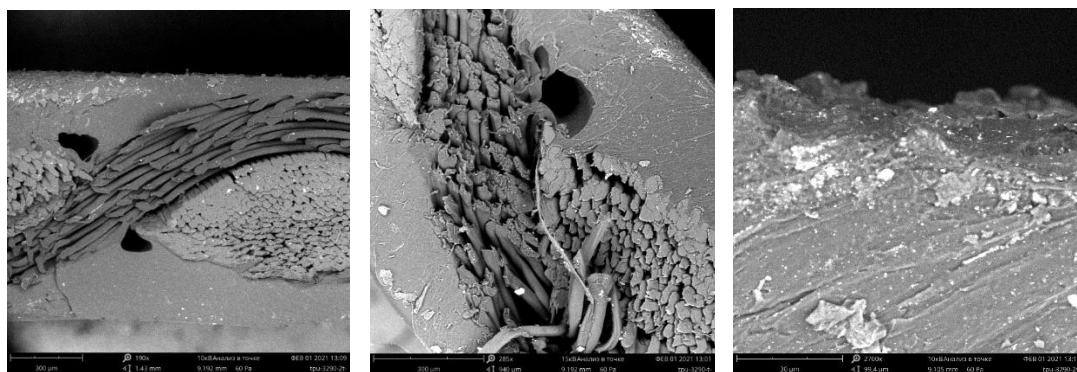


Рисунок 3.1 – Микрофотографии поперечного сечения промышленно выпускаемого резервуара на основе ТПУ 3290

На рис. 3.1 (а, б) приведены микрофотографии резервуара на основе ТПУ 3290. Видно, что резервуар представляет собой композит, состоящий из трех взаимосвязанных слоев – поверхностного, внутреннего и армирующего тканевого корда.

В качестве объекта исследования процесса истирания в работе выступал поверхностный слой композиционных материалов, непосредственно контактирующий с поверхностями разной твердости, поскольку внутренний слой не подвержен непосредственному контакту с поверхностями, а параметр сопротивления истиранию для него исследуется по другим специализированным методикам. Внутренний слой не влияет на параметр сопротивления истиранию, и контакт абразива с ним может свидетельствовать о полном разрушении верхнего защитного слоя, при котором эксплуатация изделия невозможна.

На рис. 3.2 и 3.3 (а, б) приведены микрофотографии поверхностного слоя образца полимерного резервуара из ТПУ 3290 до и после истирания на приборе Табера после 1000 оборотов, при нагрузке 1 кг с использованием абразивного элемента HR-18, полученные на электронно–сканирующем (рис. 3.2) и атомно–силовом микроскопе (рис. 3.3).

Как было показано в Главе 1, при абразивном износе термопластичных полиуретанов в зависимости от их твердости и условий истирания возможны различные механизмы изнашивания, такие как усталостный износ, резание или хрупкое разрушение.

Из рисунка 3.2 видно, что поверхность материала до испытания характеризуется однородной структурой с минимальным количеством включений и дефектов (рис.3.2 а), а после истирания появляются борозды, утончения, явно выраженные неровности, а также включения неправильной формы (рис. 3.2. б). В целом, наличие выраженных полос пропахивания говорит о преобладании в абразивном износе образца механизма резания, характерного для особо твёрдых материалов.

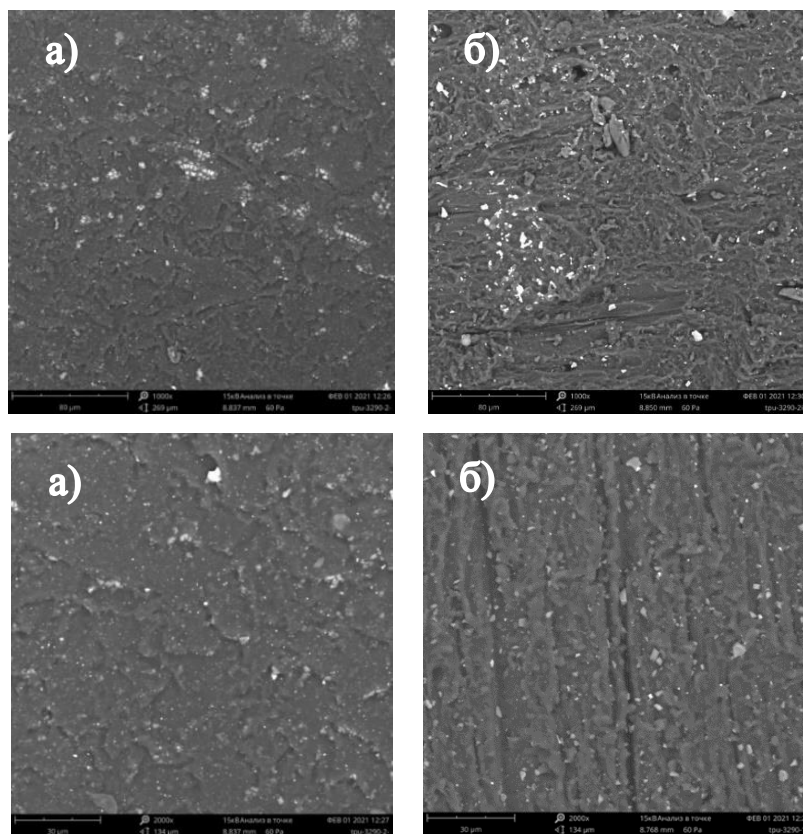


Рисунок 3.2 – Микрофотографии внешнего поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 3290 до (а) и после истирания (б) (ЭСМ, 1000х, 2000х)

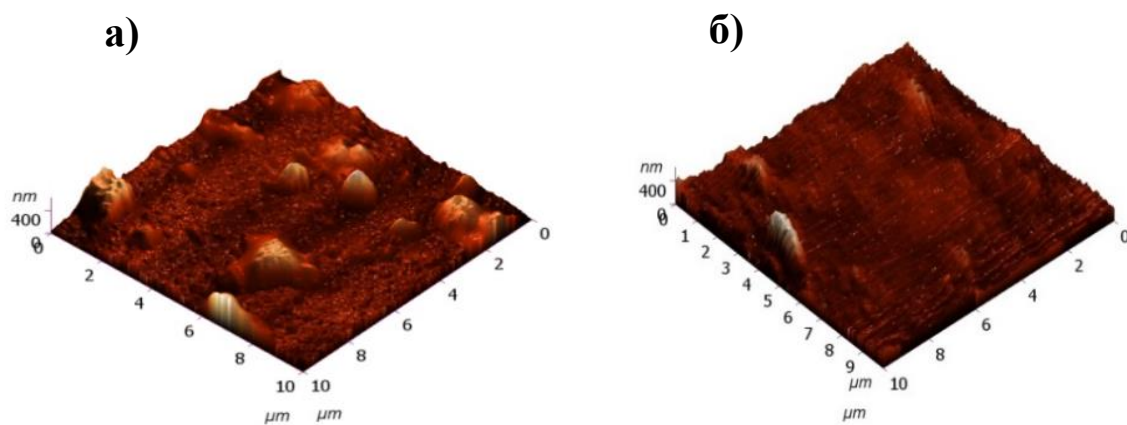


Рисунок 3.3 – Микрофотографии профиля поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 3290 до (а) и после истирания (б) (АСМ)

Согласно расчётам по стандартной методике испытаний [71] энергия истирания полимерных материалов общего назначения рассчитывается из выражений:

$$U = \frac{m - m_1}{W} \quad (3.1)$$

где: U – истираемость, кг/Дж; m и m_1 соответственно масса образца до и после истирания, кг;
 W – работа силы трения, Дж.

$$W = 2\pi \times Q \times R \times N, \quad (3.2)$$

где: Q – сила трения, Н; R – расстояние от точки подвешивания груза до оси рычага, м; N – число оборотов абразива за время испытаний.

$$Q = g \times (m_A + m_B + m_C) = 9,8M_0, \quad (3.3)$$

где: g – ускорение свободного падения, м/с²; m_A – масса уравновешивающего груза, кг; m_B – масса плеч рычагов, кг; m_C – масса подвески, на которую подвешен груз, кг; M_0 – общая массы абразива и устройств для крепления абразива.

Для проверки применимости данной методики на приборе Табера МТ 192 провели испытания при варьировании массы грузов. Абразивным элементом служили стандартные колеса HR-18 с твердостью по Шору А равной 81 ед., скорость вращения абразива составляла 60 ± 2 об/мин. Испытания проводили до достижения на счётчике 1000 оборотов. Результаты определения показателя истирания поверхности резервуара, изготовленного из ТПУ 3290, согласно методике [71] приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Истирание образцов ТПУ 3290 при различной силе трения, рассчитанной при постоянном числе оборотов абразива, равном 1000 оборотов, и ширине полосы истирания 10 мм

№	M_0 , кг	Q , Н	$(m - m_1) \times 10^6$, кг, на 1000 оборотов абразива	$U \cdot 10^8$, кг/Дж
1	0,50	5,0	8,1	5,40
2	0,75	7,5	12,8	6,08
3	1,00	10,0	23,1	8,00
4	1,25	12,5	40,0	10,04

В работе [85] при исследовании износостойкости полиуретановых покрытий было показано, что истирание, рассчитанное из уравнения 3.1 как уменьшение массы образца на единицу затраченной работы при разной величине силы трения, не является величиной постоянной, а увеличивается с возрастанием силы трения.

Исходя из этого, уменьшение массы образца, рассчитанное из выражения 3.1, не может использоваться в качестве критерия оценки истирания изделия в реальных условиях эксплуатации. Помимо этого, уравнение 3.1 не может быть использовано для адекватного прогнозирования кинетики истирания изделий для хранения и транспортирования нефтепродуктов при варьировании продолжительности воздействия на материал (табл. 3.1).

Таким образом, стандартная методика не учитывает зависимость уменьшения массы полимерных материалов одновременно от продолжительности процесса истирания и силы трения.

На рисунке 3.4 приведены экспериментальные данные и линии регрессионных зависимостей уменьшения массы полиуретановых образцов шириной 10 мм от количества оборотов абразива HR-18 при заданной силе трения. Значения R^2 равны квадратам коэффициентов детерминации, характеризующие степень достоверности полученных регрессий.

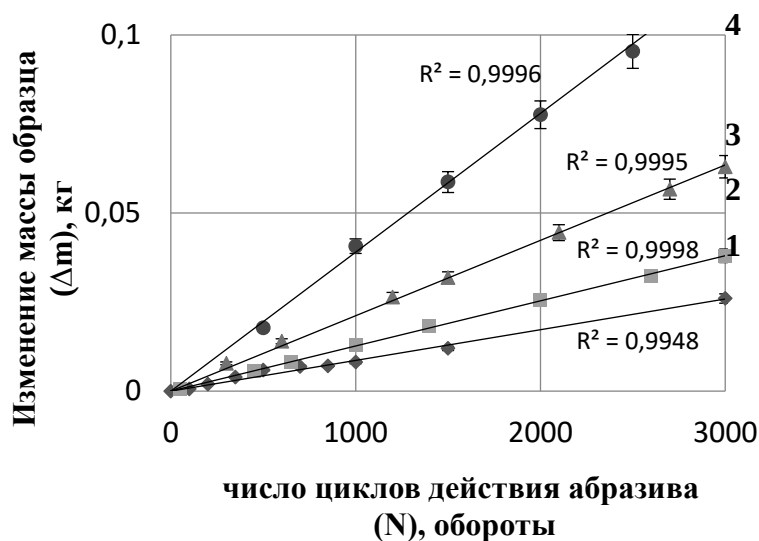


Рисунок 3.4 – Зависимости уменьшения массы образцов ТПУ 3290 от количества оборотов абразива при силе трения 5,0 (1); 7,5 (2); 10,0 (3) и 12,5 (4) Н

Видно, что зависимости имеют линейный вид и подчиняются уравнению общего вида:

$$\Delta m = K_m \times N, \quad (3.4)$$

где: $\Delta m = m - m_1$, m и m_1 соответственно масса образца до и после истирания, кг; K_m – коэффициент размерности, кг/(оборот $\times$ 10 мм), или скорость истирания, отражающая уменьшение массы образца за один цикл действия абразива при заданной ширине полосы истирания, равной 10 мм.

Рассчитанные из выражения 3.4 показатели коэффициента K_m при $N = 1000$ оборотов, характеризующие скорость истирания образцов при постоянной силе трения, представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Показатели скорости истирания ТПУ 3290 при заданной силе трения

Значения коэффициента K_m	Сила трения, Н			
	5,0	7,5	10,0	12,5
K_m , кг/(оборот $\times$ 10 мм)	0,9	1,2	2,1	3,9

На рис. 3.5 приведена регрессионная зависимость скорости истирания (K_m) образцов от силы трения (Q), которая для ТПУ 3290 имеет экспоненциальный вид.

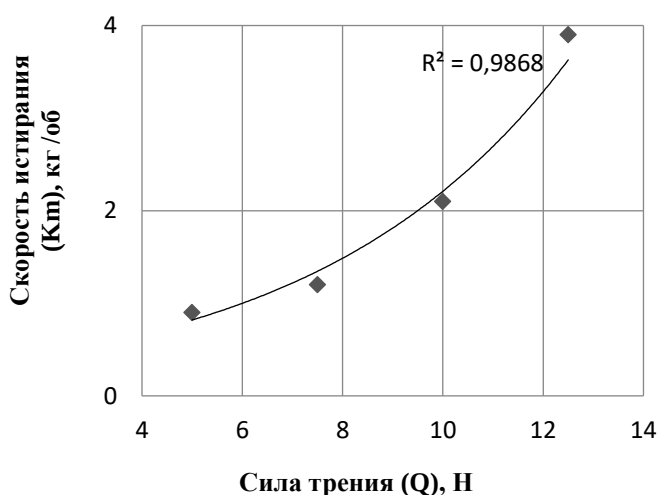


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости истирания ТПУ 3290 от силы трения

Приведенная зависимость подчиняется уравнению:

$$K_m = 0,14 \times 10^{-8} e^{0,17Q} \quad (3.5)$$

При объединении уравнений 3.4 и 3.5 получаем уравнение 3.6, которое позволяет оценить уменьшение массы образцов при одновременном варьировании количества оборотов абразива (или продолжительности истирания) и силы трения:

$$\Delta m = 0,14 \times 10^{-8} e^{0,17Q} \times N \quad (3.6)$$

Для определения универсальности предложенного метода и возможности его применения для оценки материалов в различных условиях эксплуатации примем числовые значения 0,14 и 0,17, соответствующие истиранию ТПУ 3290 в стандартных условиях под действием абразива HR-18, за коэффициенты размерности K_N , кг/оборот и K , Н⁻¹ соответственно и получим уравнение:

$$\Delta m \times 10^8 = K_N \times N \times e^{KQ} \quad (3.7)$$

Согласно уравнению 3.5 коэффициент K_N соответствует обратной величине скорости истирания при заданной силе трения. В таком случае из выражения 3.7 следует, что при условии $Q \rightarrow 0$ и, соответственно, $e^{KQ} \rightarrow 1$ уменьшение массы образца характеризуется только произведением $K_N \times N$. Выполнение условия $Q \rightarrow 0$, определяет истирание, в котором уменьшение массы образцов или изделий в незначительной степени зависит от величины силы трения, а определяется продолжительностью контакта с поверхностью.

Таким образом, коэффициент K_N показывает уменьшение массы полимерного материала при истирании в определенных условиях эксплуатации средств транспортирования и хранения нефтепродуктов. Условие $Q \rightarrow 0$ выполняется при хранении, транспортировании и развертывании незаполненных изделий, в которых сила трения определяется минимальной массой, например, массой не заполненного резервуара при разгрузке из транспортного средства и перемещения к месту развертывания. В таких условиях эксплуатации сила трения стремится к минимальной величине.

При постоянном количестве оборотов абразива или продолжительности истирания ($N = \text{const}$ и $K_N \times N = \text{const}$) коэффициент K характеризует зависимость уменьшения массы изделия только от величины силы трения. Влияние

произведения $K \times Q$ на уменьшение массы образцов определяется значением степенного выражения $e^{K \times Q}$. При выполнении условия $K \times Q < 1$ $e^{K \times Q}$ стремится к 1, что указывает на незначительное влияние силы трения на уменьшение массы и соответствует условию $Q \rightarrow 0$. При условии $K \times Q > 1$ уменьшение массы образца начинает зависеть не только от продолжительности истирания, но и от величины силы трения.

Можно предположить, что коэффициент K характеризует уменьшение массы изделия для транспортирования и хранения нефтепродуктов в условиях эксплуатации, в котором сила трения является следствием нагрузки, возникающей при заполнении резервуаров и рукавов, увеличении площади контакта с поверхностью или при манипулировании заполненными резервуарами.

Из условия $K \times Q = 1$ можно рассчитать критическое значение силы трения ($Q_{кр}$, Н), выше которого уменьшение массы изделия в процессе истирания начинает зависеть не только от продолжительности процесса, но и от силы трения:

$$Q_{кр} = \frac{1}{K} \quad (3.8)$$

Подставляя K из уравнений 3.6 и 3.7 в уравнение 3.8 получаем, что для ТПУ 3290 при действии абразивного элемента HR-18 $Q_{кр}$ будет равняться 5,88.

Возможность применения коэффициента $Q_{кр}$ для оценки влияния силы трения на уменьшение массы поверхностного слоя образцов определяли методом числового решения выражения 3.7. При использовании полученных ранее коэффициентов K_N и K для ТПУ 3290 приняли, что для проведения исследований максимальное значение оборотов абразива будет составлять 10 000. В таких условиях испытаний образца ТПУ 3290 его потеря массы зависит от силы трения, максимальное значение которой приняли равной 10 Н, что превышает величину критической силы трения, которая для ТПУ 3290 равна 5,88 Н.

Зависимость уменьшения массы образца ТПУ 3290 от количества оборотов абразива (продолжительности истирания) и величины силы трения представлена на рисунке 3.6.

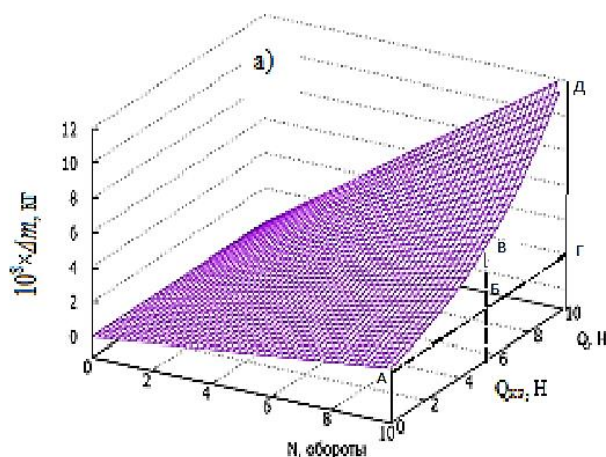


Рисунок 3.6 – Зависимость изменения массы образца ТПУ 3290 от количества оборотов абразива и силы трения

При возрастании силы трения от 0 до Q_{KP} (отрезок А–Б) по сравнению с уменьшением массы образцов ТПУ 3290 при условии $Q=0$ и количестве оборотов абразива равном 10000 масса образца при ширине полосы истирания 10 мм уменьшается на $1,5 \times 10^{-5}$ кг (отрезок Б–В). При возрастании силы трения с Q_{KP} до предельного значения, принятого равным 10 Н (отрезок Б–Г), масса образца снижается на 10×10^{-5} кг (отрезок Г–Д) или практически в семь раз по сравнению со снижением массы образца при изменении силы трения в диапазоне значений от 0 до Q_{KP} .

Предложенный способ анализа экспериментальных результатов требует выполнения определенной последовательности обработки данных: при $Q=\text{const}$ зависимости Δm от N должны иметь линейный характер, который по тангенсу угла наклона кривых позволяет определить K_N ; зависимость K_N от Q должна иметь экспоненциальный вид, что позволяет определить коэффициент K .

Известно, что для прибора Табера выпускается пять видов абразивных дисков для различных материалов [87], таких как: calibrase, представляющий собой эластичный диск, состоящий из резиновой матрицы и абразивных частиц из оксида алюминия (используется для испытаний бумаги, для оценки блеска и потемнения керамики и стекла); calibrade – неэластичный материал, состоящий из стекловидной матрицы и абразивных частиц из карбида кремния (используется для

полимерных и резиновых материалов); шерстяной войлок, который не содержит абразивные частицы (используется для испытаний тканых материалов); простая резина, которая не содержит абразивных частиц (используется для тканых материалов); карбид вольфрама – жесткое режущее и истирающее воздействие косыми зубцами.

Согласно вышеописанным абразивным дискам для испытаний полимерных материалов, контактирующих с поверхностью земли и грунта, были выбраны абразивы марки calibrade, имеющие 4 вида абразивных колес (рис.3.7): Н-10, представляющий из себя жесткий абразив, применяемый для испытаний стали и железных сплавов; Н-18 – абразив средней жесткости, используется для резины, полимерных и других эластичных материалов; Н-22 – абразив, предназначенный для грубой шлифовки. Испытуемые материалы: резина, кожа, линолеум, полимерный материалы; Н-38 – очень тонкодисперсный абразив, основное применение которого для испытаний тканых материалов и деликатных тканей.



Рисунок 3.7 – Виды абразивных элементов для прибора Табера МТ 192 [87]

Предварительные эксперименты по истиранию с применением разного типа абразивов показали, что абразив типа Н-10 предназначен для пластиков высокой твердости и обладает повышенной жесткостью, что не позволяет равноценно оценить истирание во всем промежутке времени, а абразив типа Н-38 практически не оказывает никакого воздействия на образцы и не может имитировать истирание в реальных условиях эксплуатации. На основании этого было принято решение

использовать для оценки истирания полимерных материалов абразивные элементы HR-18 и HR-22 с твердостью по Шору А 81 и 100 единиц соответственно.

На рисунке 3.8 приведены зависимости Δm от N , полученные на основе экспериментальных данных истирания образцов на основе ТПУ 3290 при действии выбранных абразивов различной твердости.

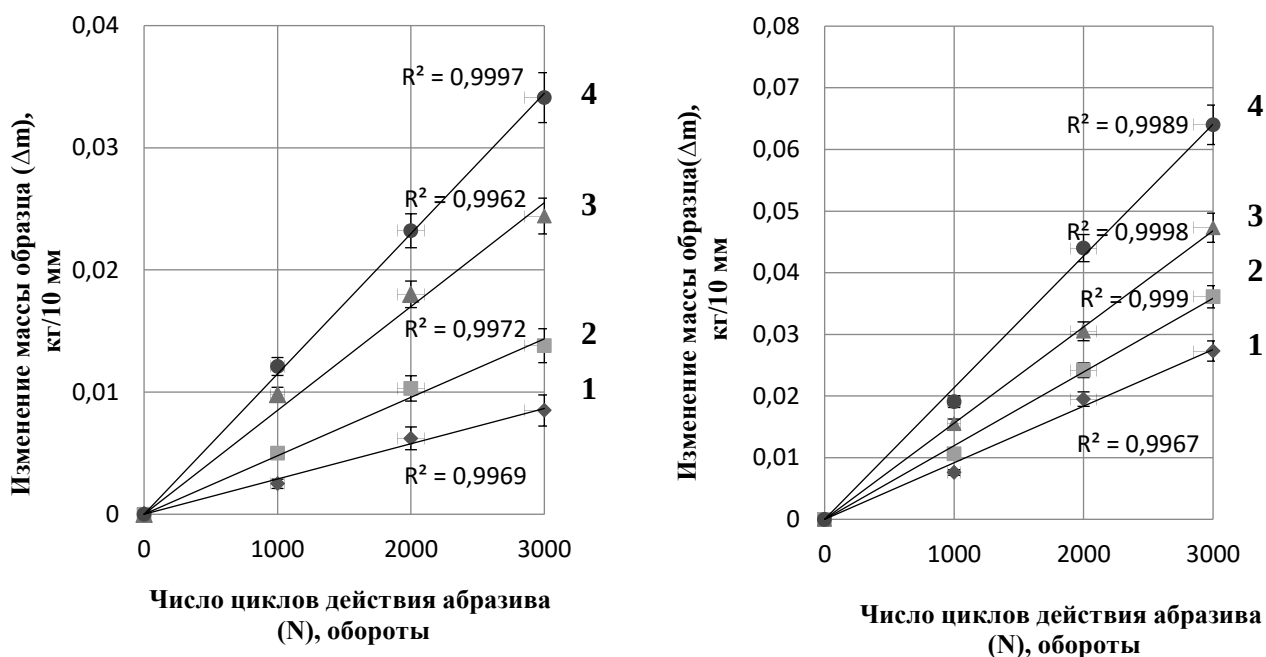


Рисунок 3.8 – Зависимости уменьшения массы образцов ТПУ 3290 от количества оборотов абразива HR-18 (а) и HR-22 (б) при действии силы трения 5,0 (1), 7,5 (2), 10,0 (3) и 12,5 (4) Н

Видно, что кривые Δm от N независимо от жесткости абразива имеют линейный вид. Увеличение твердости абразива с одновременным увеличением силы трения до 12,5 Н ожидаемо приводит к увеличению потери массы образцов.

На рисунке 3.9 приведены зависимости K_N от Q , полученные при использовании абразивов HR-18 и HR-22.

Зависимости K_N от Q имеют экспоненциальный вид и свидетельствуют о возможности применения предложенной методики оценки истирания при применении абразивов разной твердости.

Коэффициенты K_N , K и Q_{KP} , полученные на основании результатов испытаний ТПУ 3290 на истирание с использованием абразивов HR-18 и HR-22, представлены в таблице 3.3.

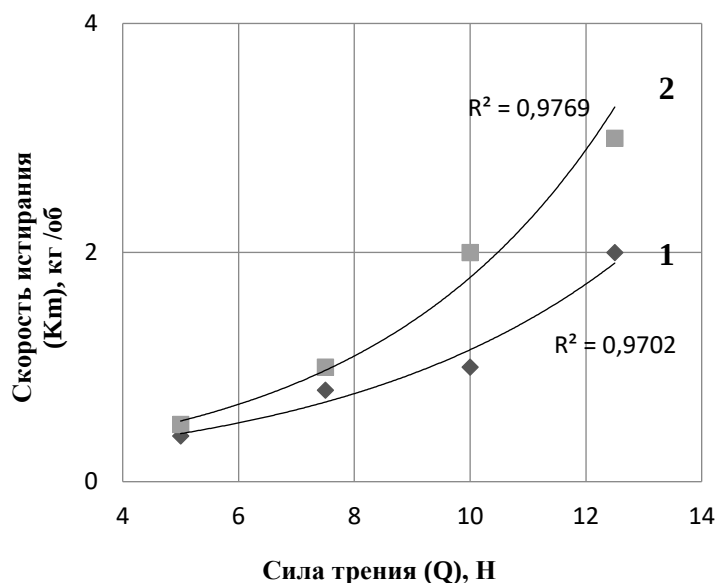


Рисунок 3.9 – Зависимость скорости истирания ТПУ 3290 от силы трения при использовании абразива HR-18 (1) и HR-22 (2)

Таблица 3.3 – Коэффициенты модели оценки истирания ТПУ 3290 при использовании абразивов различной твердости

Абразив	Значения коэффициентов, полученные при использовании абразивов различной твердости		
	$K_N \times 10^8$, кг/оборот	K , Н ⁻¹	Q_{KP} , Н
HR-18	0,14	0,17	5,88
HR-22	0,16	0,24	4,16

Исходя из полученных коэффициентов K_N , увеличение твердости абразива по Шору А с 81 до 100 приводит примерно к 14 %-ному увеличению потери массы ТПУ 3290 в условиях действия минимальной силы трения. При этом коэффициент K не позволяет оценить влияние твердости поверхности на процесс истирания ТПУ в условиях, когда уменьшение массы одновременно определяется продолжительностью истирания и силой трения.

Оценка влияния продолжительности истирания и силы трения на уменьшение массы образцов возможна на основании численного решения уравнения 3.7 при использовании полученных коэффициентов K_N , K и Q_{KP} (табл.3.3) и заданных предельных значениях двух переменных N и Q , которые

соответствуют условиям эксплуатации изделий для транспортирования и хранения горючего.

Можно рассчитать максимальную силу трения на образец определенного размера, которая зависит от степени заполнения резервуара или рукава. Истирание образцов происходит по кольцу с внутренним и внешним радиусом 32 и 42 мм соответственно, что соответствует площади истирания, равной 10,0 см². Максимальная высота резервуаров на основе ТПУ различных марок, как правило, составляет 1,2 м, что при полном их заполнении топливом определяет максимальную силу трения порядка 10 Н.

С учетом гарантированного срока эксплуатации эластичных резервуаров и рукавов, который должен быть не менее 5 лет [88-89], принято, что время непрерывного истирания оболочки за полный период эксплуатации составляет 80000 оборотов [90].

Зависимости уменьшения массы образца ТПУ 3290 от количества оборотов абразива и силы трения при использовании абразива HR-18 и HR-22 представлены на рисунке 3.10.

Модель (3.7) является простой и удобной для оценки результатов испытаний на основе сравнения Δm . При этом для практики важнее оценка уменьшения толщины поверхностного слоя полимерного материала, которую по известной площади полосы истирания на поверхности образцов и уменьшению массы можно рассчитать из следующего выражения:

$$\Delta d = \frac{\Delta m}{pS} \quad (3.9)$$

где: Δd – уменьшение толщины образца, м; Δm – уменьшение массы, кг; p – плотность полимерного материала (для ТПУ 3290 составляет 940), кг/м³; S – площадь истирания, м²

Согласно данным рисунка 3.10 уменьшение массы и, соответственно, толщины образцов ТПУ 3290 в одинаковых условиях испытаний зависит от твердости абразива (твердости поверхности), с которой контактирует изделие. Так, при максимальной силе трения равной 10 Н и количестве оборотов, равном 80000,

уменьшение массы (толщины) ТПУ 3290 при использовании абразива HR-22 составляет 1,5 г (1,6 мм), а для абразива HR-18 – 0,4 г (0,5 мм).

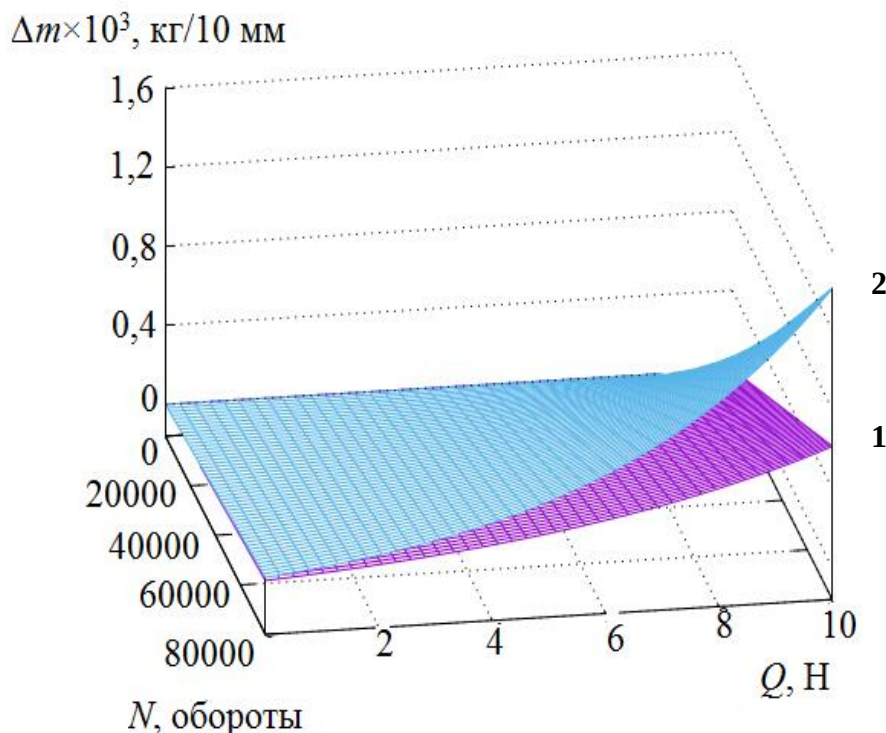


Рисунок 3.10 – Зависимости уменьшения массы образца ТПУ 3290 от количества оборотов абразива и силы трения для абразивов HR-18 (1) и HR-22 (2)

Уменьшение толщины образцов при использовании абразива HR-22 приближается к толщине полимерного материала, которая в стандартных изделиях составляет 1,5-2,0 мм. Для абразива HR-18 истирание оболочки резервуаров в течение суток непрерывного действия силы трения практически не влияет на работоспособность изделий по параметру уменьшения массы. Значительная разница между уменьшением массы (толщины) образцов ТПУ 3290 при использовании абразивов HR-18 и HR-22 наблюдается при числе оборотов больше 40000 и силе трения более 6 Н.

На основании вышеизложенного очевидно, что применение предложенной методики обработки экспериментальных данных для оценки истирания полимерных материалов в лабораторных условиях требует выполнения определенной последовательности действий, представленной в Блок-схеме.

Блок-схема методики оценки полимерных материалов на истирание



Для определения применимости методики должны быть последовательно выполнены следующие действия:

- определение вида зависимостей Δm от N , которые должны быть линейными и подчиняться выражению 3.1. В случае подтверждения линейного характера зависимостей по углу их наклона для каждой силы трения рассчитывается скорость истирания (K_N , кг/оборот);
- определение вида зависимостей K_N от Q , которые должны иметь экспоненциальный вид и подчиняться выражению 3.5;
- расчёт коэффициентов K и K_N .

3.2 Применение разработанной методики оценки истирания к полимерным материалам на основе разных марок ТПУ, ПВХ и резины

Предложенная методика оценки истирания изделий для хранения и транспортирования нефтепродуктов получена на основании экспериментальных результатов испытания одного полимерного материала – ТПУ 3290. Критерием универсальности практического применения разработанной методики является ее адекватность при использовании для широкого круга изделий, изготовленных из полимеров различной химической природы или разного химического состава.

Валидность разработанной методики оценки истирания определяли на образцах полимерных эластичных материалов для резервуаров произведенных из ТПУ 3290, ТПУ 2037, ТПУ 2105, пластифицированного ПВХ - С-70 У (СТО 00203312-006-2012 (АО «Башкирская содовая компания») с содержанием диоктилфталата 60 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера и резины на основе смеси нитрильных каучуков СКН-26М и СКН-40М в соотношении 50:50 (далее – Резина А-81). Подробная информация об исследуемых материалах была представлена в Главе 2.

Все испытания проводили для верхних поверхностных слоев с использованием прибора Табера по методике, описанной в Разделе 3.1.

На рис. 3.11 – 3.13 представлены зависимости Δm от N (рис. 3.11, 3.12) и K_N от Q (рис. 3.13) для ТПУ 2037 и ТПУ 2105 [90]. На рис. 3.14-3.16 аналогичные зависимости для ПВХ - С-70 У [91] и Резины А-81.

Из рис. 3.11 и 3.12 очевидно, что характер кривых для образцов из ТПУ 2037 и ТПУ 2105 соответствует кривым, полученным для ТПУ 3290. При этом кривые (рис. 3.11) отличаются углами наклона к оси абсцисс.

Линейный вид зависимостей Δm от N и экспоненциальный для K_N от Q подтверждает возможность использования предложенного метода обработки экспериментальных результатов испытания на истирание ТПУ различных марок.

Для получения модели вида (3.7) и прогнозирования уменьшения массы образцов в различных условиях эксплуатации эластичных резервуаров и рукавов определяли показатели коэффициентов K_N , K и Q_{KP} (табл. 3.4.).

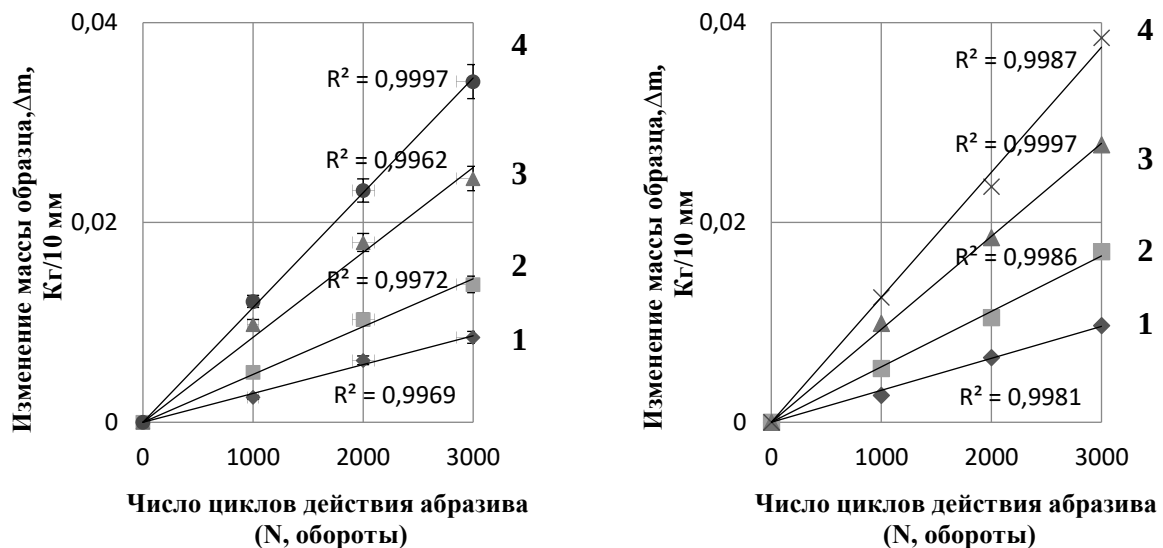


Рисунок 3.11 – Зависимости уменьшения массы образцов ТПУ 2037 (а) и ТПУ 2105 (б) от количества оборотов абразива при силе трения 5,0 (1); 7,5 (2); 10,0 (3) и 12,5 (4) Н

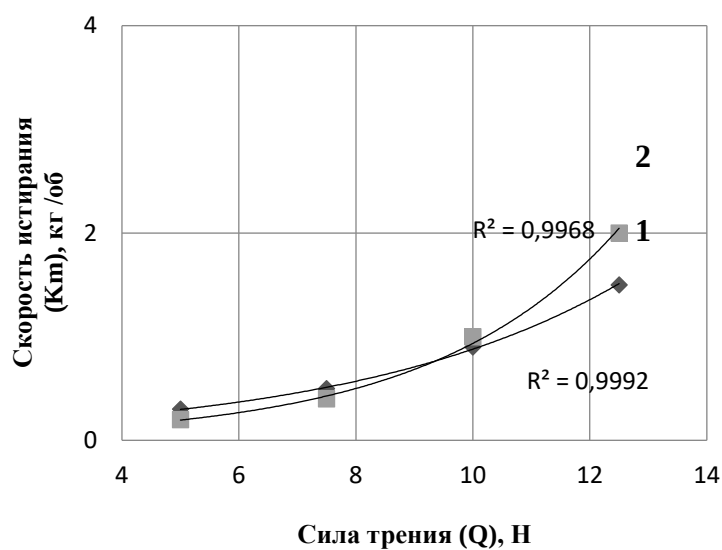


Рисунок 3.12 – Зависимости скорости истирания образцов ТПУ 2037 (1) и ТПУ 2105 (2) от силы трения

Таблица 3.4. Показатели коэффициентов K_N , K и Q_{KP} для образцов на основе ТПУ

Марка ТПУ	K_N , $\text{кг} \times (\text{оборот})^{-1}$	K , Н^{-1}	Q_{KP} , Н
ТПУ 3290	0,14	0,17	5,88
ТПУ 2037	0,18	0,22	4,55
ТПУ 2105	0,41	0,33	3,03

Как видно из данных, приведенных в таблице 3.4, коэффициенты K_N , K и Q_{KP} зависят от марок ТПУ, используемых в производстве эластичных резервуаров и рукавов. Очевидно, что ТПУ 3290 обладает самым высоким показателем сопротивления истиранию, что характеризуется самым низким показателем коэффициента K_N по сравнению с другими материалами. Коэффициент Q_{KP} ниже всего у ТПУ 2105, что может говорить о том, что этот материал лучше подойдет для эластичных резервуаров и рукавов, предназначенных для длительного хранения или нечастого (периодического) использования. При частой эксплуатации оптимальным является ТПУ 3290. ТПУ 2037 обладает усредненными показателями и в стандартных условиях не проявляет каких-либо особенностей.

Для оценки возможности эффективного использования рассмотренных материалов на основе ТПУ разных марок в реальных условиях эксплуатации выполнено численное решение уравнения 3.7 с использованием коэффициентов K_N , K и Q_{KP} (табл.3.4).

Полученные графические зависимости уменьшения массы полимерных материалов от заданных значений двух переменных, таких как N и Q , характеризующие возможные условия хранения и эксплуатации эластичных резервуаров, приведены на рис. 3.13.

При хранении эластичных резервуаров (рис.3.13 в), а также при эксплуатации в условиях, когда сила истирания меньше минимального показателя критической силы трения (Q_{KP} из табл.3.4), минимальное уменьшение массы наблюдается для ТПУ 2105 (рис.3.13 б). В случае, когда главным критерием оценки применения ТПУ является уменьшение массы при силе трения больше минимальной величины критической силы трения, для производства эластичных резервуаров наиболее приемлемым представляется применение ТПУ 3290 (рис.3.13 а и в).

Разница в поведении материалов в процессе истирания определяется их химическим составом, который регулируется в процессе синтеза полимера путем варьирования соотношения гибких (полиэфирных) и жестких (диизоцианатных) блоков, а также зависит от молекулярной массы полимера.

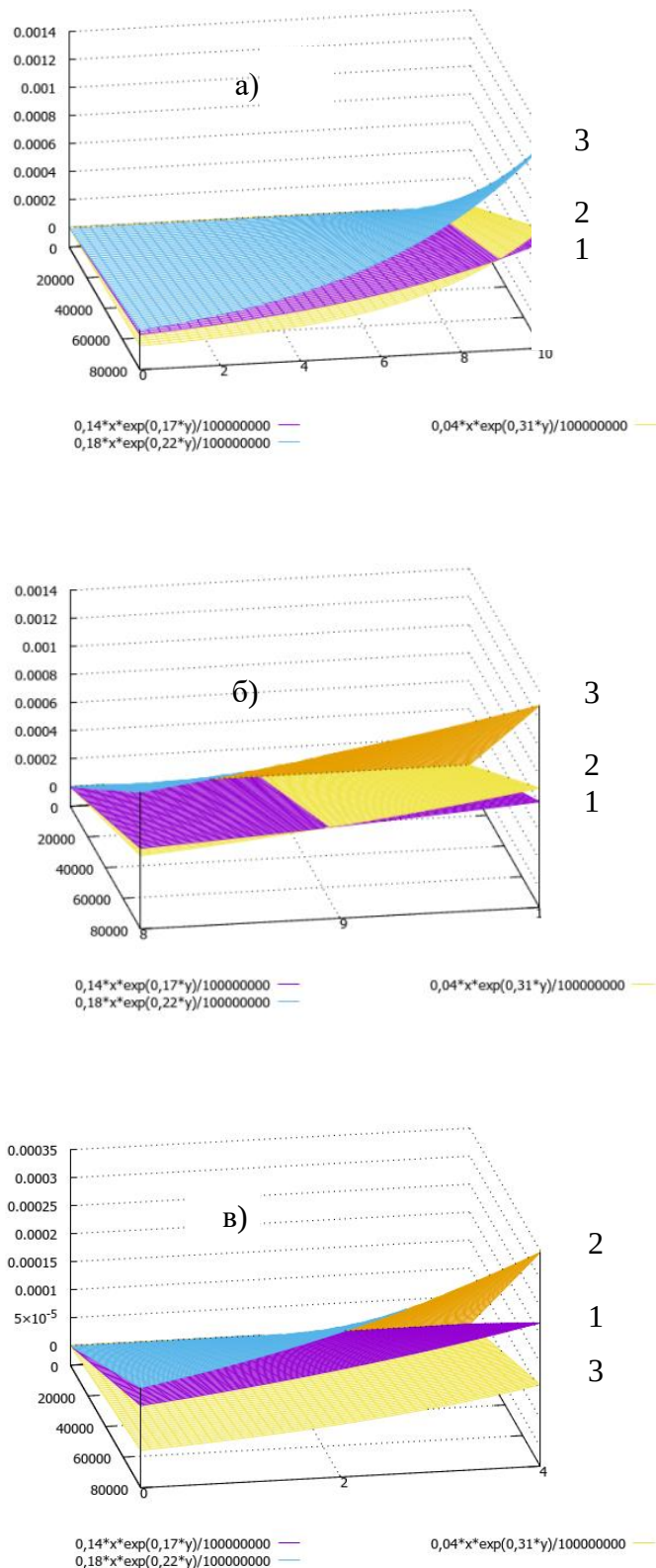


Рисунок 3.13 – Зависимости уменьшения массы образцов на основе ТПУ 3290 (1), ТПУ 2037 (2) и ТПУ 2105 (3) от количества оборотов и силы трения: при хранении и эксплуатации (а), эксплуатации при нагрузке больше критической величины (б) и хранении или при нагрузке меньше критической величины (в)

Увеличение содержания жестких блоков точно так же, как и увеличение молекулярной массы полимера, способствует увеличению прочности и твердости изделий, но снижает их эластичность. Так, в работе Квятковски [92] было показано, что чем выше содержание гибкой фазы в структуре образца полиуретана, тем выше его износостойкость. При этом гибкая фаза на основе сложного олигоэфира является наиболее эффективной в улучшении стойкости к истиранию по сравнению с гибкой фазой на основе простого олигоэфира и поликарбоната.

С формальной точки зрения прочность представляет собой интегральную характеристику, которая зависит и от модуля упругости, и от критических деформаций. При этом изменение модуля и критических деформаций в зависимости от содержания жестких сегментов носит разнонаправленный характер. Таким образом, применительно к эластичным, но одновременно прочным и устойчивым к истиранию резервуарам и рукавам, появляется определенный компромисс в достижении указанного баланса показателей свойств. Увеличение содержания жестких блоков при незначительном снижении деформируемости образца приводит к росту прочности, а при значительном – к ее падению. Жесткие блоки в сегментарных полиуретанах можно рассматривать как активные наполнители, которые повышают модуль материала и прочность. Однако, согласно теории наполнения, «увеличение» степени наполнения в зависимости от строения указанных блоков снижает степень свободы эластичных сегментов полимерных цепей и деформируемость материала в целом. В предельном случае материал может проходить точку инверсии (аналог оптимума наполнения), когда вместо эластичной матрицы, наполненной диспергированным жестким наполнителем, система переходит к виду жесткой матрицы с эластичными включениями.

Наибольшей жесткостью из исследованных марок ТПУ обладает ТПУ 2105, образцы которого имеют твердость по Шору А 96,3 ед., что является самым высоким показателем среди исследованных марок ТПУ (ТПУ 3290 и 2037 имеют твердость по Шору А 92,5 и 92,0 ед. соответственно). При этом значительное уменьшение массы ТПУ 2105 при $Q > Q_{крит}$, которое превосходит этот показатель других марок, свидетельствует о том, что количество жестких звеньев у этого

полимера превосходит критическое значение, которое для износостойких полиуретановых материалов составляет примерно 40% [93].

При увеличении жесткости выше предельно допустимого значения происходит ухудшение деформационно-прочностных характеристик и наблюдается усиление истирания материала. Так, в работе [93] было показано, что у полиуретанов, синтезированных на основе сложного олигоэфира и МДИ, с содержанием жестких блоков свыше 20%, наблюдается резкое увеличение объемного износа, что авторы связали с проявлением ухудшения равномерности распределения жестких доменов при относительно большом содержании жестких сегментов в процессе фазового разделения.

Таким образом, снижение сопротивлению истирания в ряду ТПУ 3290 > ТПУ 2037 > ТПУ 2105 может быть связано с понижением концентрации эфирных групп, что уменьшает количество межмолекулярных связей, обусловленных взаимодействием этих групп с другими полярными группами в цепях полиуретанов.

Следующей задачей диссертационной работы было определение возможности применения модели 3.7 не только для ТПУ, но и для пластифицированного поливинилхлорида и нитрильной резины. Для этого в соответствии с методикой были получены экспериментальные данные для образцов на основе ПВХ-С-70 У и Резины А-81. Для ПВХ показатели снимали каждые 250 оборотов вместо 1000, поскольку по сравнению с ТПУ для полного истирания оболочки ПВХ нужно значительно меньше времени.

На рисунке 3.14 приведены регрессионные зависимости уменьшения массы при истирании образцов на основе ПВХ-С-70 У и Резины А-81.

На рисунке 3.15 приведены зависимости K_N от Q для образцов на основе ПВХ - С-70 У (3.15 а) и Резины А-81 (рис. 3.15 б). Из рисунков 3.15 а и 3.15 б видно, что обе зависимости имеют экспоненциальный вид, что свидетельствует о применимости методики 3.7.

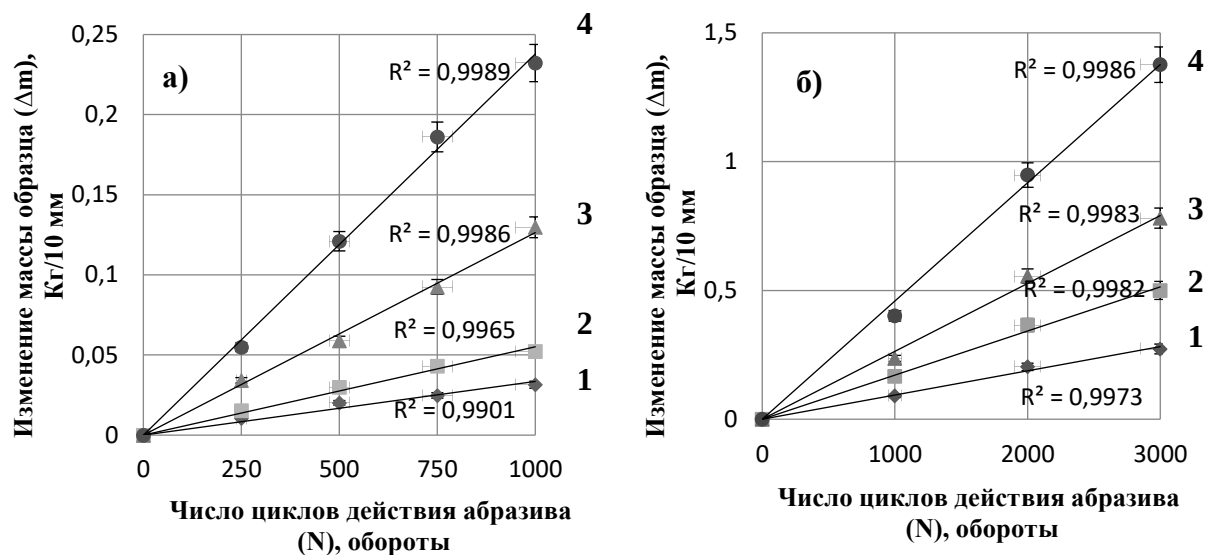


Рисунок 3.14 – Зависимости уменьшения массы образцов на основе ПВХ - С-70 У (а) и Резины А-81 (б) от количества оборотов абразива при силе трения 5,0 (1), 7,5 (2), 10,0 (3) и 12,5 (4) Н

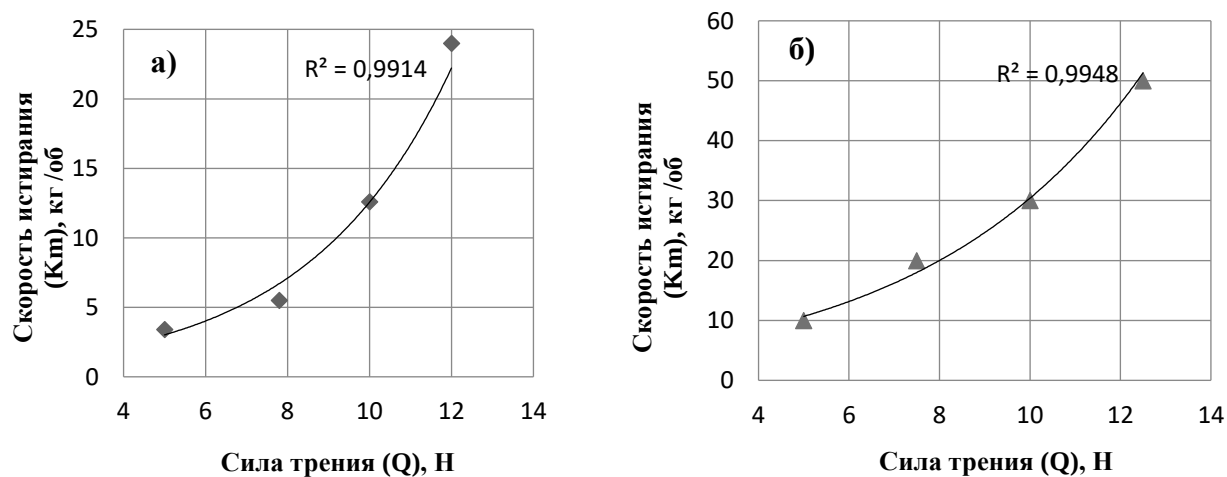


Рисунок 3.15 – Зависимости скорости истирания от силы трения для образцов на основе ПВХ - С-70 У (а) и Резины А-81 (б)

В таблице 3.5 приведены показатели коэффициентов K_N , K и Q_{KP} для образцов на основе ТПУ, ПВХ и Резины.

Таблица 3. 5 – Показатели коэффициентов K_N , K и Q_{KP} для образцов на основе полимеров различной химической природы

Вид материала	K_N , $\text{кг} \times (\text{оборот})^{-1}$	K , Н^{-1}	Q_{KP} , Н
ТПУ 3290	0,14	0,17	5,88
ТПУ 2037	0,18	0,22	4,55
ТПУ 2105	0,41	0,31	3,03
ПВХ - С-70 У	3,80	0,21	4,76
Резина А-81	2,88	0,30	3,33

Видно, что скорость истирания Резины А-81 ($K_N=2,88$) в 1,32 раза ниже, чем у ПВХ-С-70 У ($K_N=3,80$), при этом скорость истирания Резины и ПВХ в 20–30 раз превышает истирание ТПУ 3290 ($K_N=0,14$), 2037 ($K_N=0,18$) и 2105 ($K_N=0,41$).

Вероятнее всего, истирание резин и пластиков ПВХ обусловлен отрывом микрочастиц материала в результате механической деструкции и более высокой тенденцией общего разложения молекулярной сетки до низкомолекулярного материала (размазывания).

Значения Q_{KP} исследуемых материалов, которые показывают пороговую величину силы трения, после которой начинается значительно повышение истирания, свидетельствуют о том, что образец ТПУ 3290 ($Q_{KP} = 5,88$) обладает самым высоким показателем, Резины А-81 ($Q_{KP} = 3,33$) средним, а ТПУ 2105 ($Q_{KP} = 3,03$) самыми низкими, что может свидетельствовать о том, что ТПУ 3290, 2037 и ПВХ - С-70 У могут быть использованы при изготовлении рукавов и резервуаров для частого использования в заполненном виде. ТПУ 2105 и Резины А-81 в большей степени подходят для изделий, эксплуатируемых в незаполненном состоянии или с длительным сроком хранения топлива, без механических манипуляций.

Таким образом, в настоящем разделе диссертационной работы рассмотрен стандартный подход к исследованию истирания полимерных материалов, в

котором в качестве критерия используется энергия истирания (U , кг/Дж), которая зависит от силы трения (Q , Н) и числа оборотов абразива (N , обороты).

Экспериментальная проверка применения этого подхода к оценке истирания образцов эластичных резервуаров на основе ТПУ 3290 показала, что он не позволяет адекватно установить зависимость уменьшения массы образцов одновременно от двух параметров – числа оборотов абразива и силы трения.

Предложена новая методика оценки истирания полимерных материалов, применяемых для изготовления средств транспортирования и хранения нефтепродуктов, устанавливающая зависимость истирания от двух переменных: времени действия на материал и величины силы трения (3.7).

Предложено в качестве критериев оценки истирания использовать коэффициенты модели K_N и K , первый из которых отражает потерю массы образца при одном обороте или единицы времени и при силе трения, которая стремится к нулю, что соответствует истиранию изделия без нагрузки или в условиях хранения. Значение второго коэффициента K определяется из следующих условий: при $K \times Q < 0$ выражение экспоненты стремится к единице, что соответствует незначительному влиянию силы трения на истирание. Такое влияние возникает при произведении $K \times Q > 1$. Из граничного условия $K \times Q = 1$ установлен критерий равный критическому значению силы трения, выше которого потеря массы начинает определяться ее величиной.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что:

- разработанная методика оценки истирания полимерных материалов приемлема для испытания образцов на основе ТПУ различных марок, а также на основе ПВХ и Резины;
- разработанная методика позволяет оценить истирание полимерных материалов при применении разных абразивных элементов, имитирующих внешнюю поверхность контакта (грунт, песок и т.д.), а также спрогнозировать предпочтительность использования того или иного изделия либо для длительного применения при транспортировке, либо для длительного хранения топлива без механических манипуляций.

3.3 Анализ морфологии и химического состава полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов

Как было показано в предыдущем разделе работы разница в поведении материалов в процессе истирания зависит от их химического состава, строения цепи, молекулярной массой и др. факторов.

Если для рукавов на основе резины и ПВХ состав поверхностного слоя известен, рецептурный состав полиуретановых изделий является собственностью производителей и не раскрывается для потребителей готовой продукции. При этом производитель предлагает несколько видов продукции одного и того же назначения, не указывая различия в их химических и структурных характеристиках. Это вызывает необходимость более подобного изучения структуры и химического состава полиуретанов трех марок ТПУ 3290, ТПУ 2037, ТПУ 2105, которые в настоящее время производятся и широко используются для транспортировки и хранения различных видов топлив.

На рис. 3.16 приведена микрофотография поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 3290.

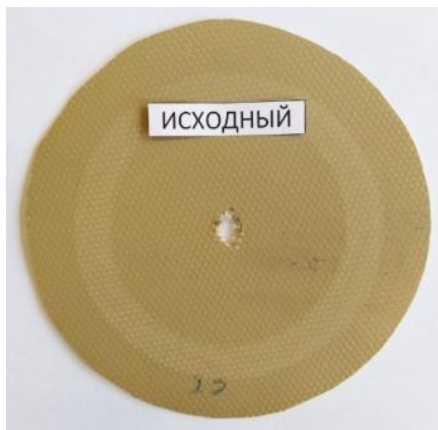


Рисунок 3.16 – Фотография поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 3290

Видно, что образец имеет рифлёную однородную поверхность. На срезе просматривается нижележащий корд и внутренний полимерный слой. Цвет натурального полиуретана (желтый) указывает на отсутствие в рецептуре технического углерода и других пигментов.

На рис. 3.17 – 3.19 приведены ИК–спектры ТПУ 3290, полученные на ИК-Фурье спектрометре, обработанные с использованием библиотеки спектров HR Hummel Polymer and Additives (табл. 3.6).

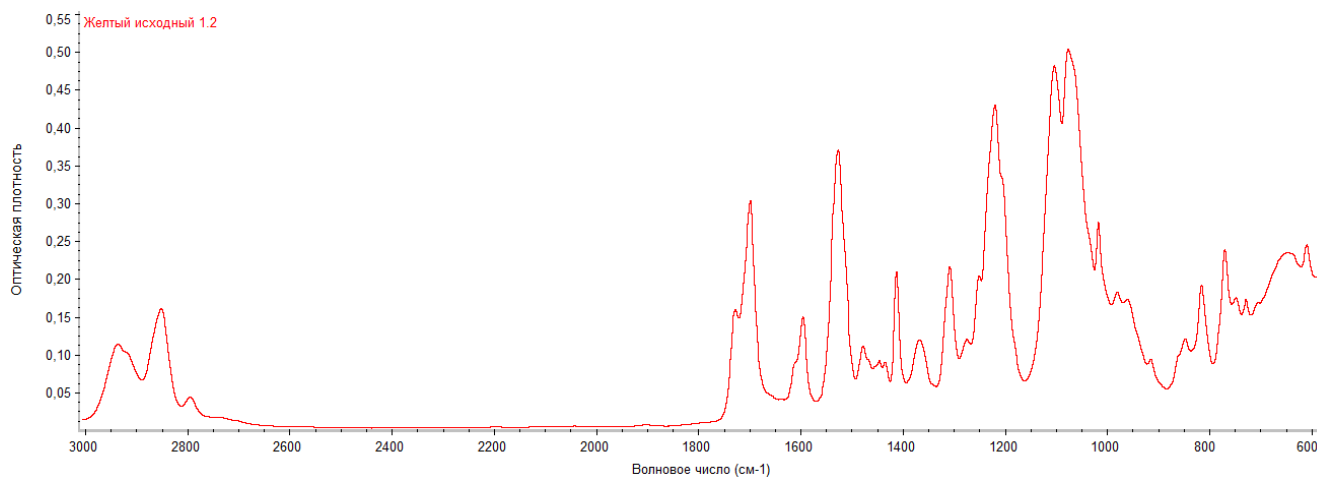


Рисунок 3.17 – ИК-спектр образца ТПУ 3290

Видно, что на ИК-спектре ТПУ 3290 присутствует полоса поглощения 1600 см^{-1} , характерная для колебаний упорядоченных $\text{C}=\text{O}$ групп мочевины, связанных водородными связями. Согласно [94] по данной полосе можно говорить о микрофазовом разделении в отвержденных эластомерах. Помимо этого, в спектрах имеет место полоса при $1700\text{--}1730\text{ см}^{-1}$, которая относится к поглощению свободного карбонила, и полоса при 1710 см^{-1} , характерная для поглощения связанных $\text{C}=\text{O}$ групп в составе разупорядоченных уретановых фрагментов, имеющих в гибкой фазе полимера [95-96].

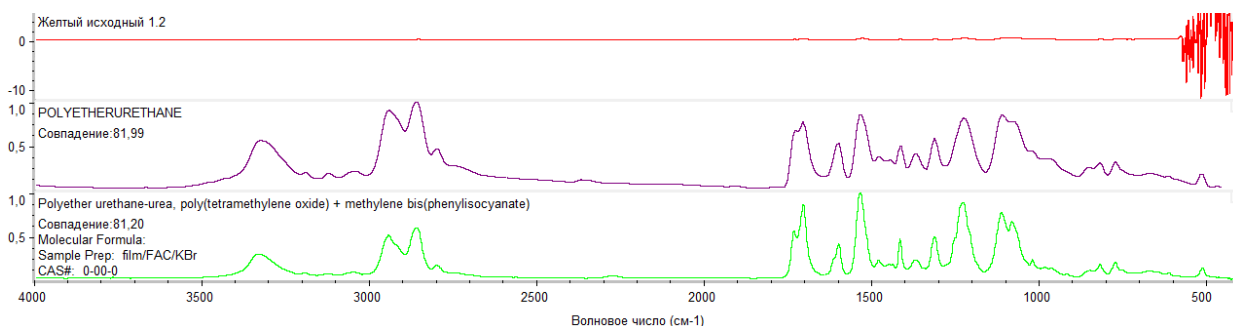


Рисунок 3.18 – Анализ образца ТПУ 3290 по библиотекам ИК-Фурье спектрометра

Таблица 3.6 – Анализ спектра по параметру совпадение в %

	Индекс	Совпадение	Соединение	Библиотека
1	22	81.99	POLYETHERURETHANE	Hummel Polymer Sample Library
2	447	81.20	Polyether urethane-urea, poly(tetramethylene ox	HR Hummel Polymer and Additives
3	481	79.93	Polyether urethane, poly(butylene oxide) + methy	HR Hummel Polymer and Additives
4	211	79.12	Polyether urethane, poly(butylene oxide) + methy	HR Hummel Polymer and Additives
5	708	78.44	Polyurethane resin	HR Nicolet Sampler Library
6	1083	78.30	Poly(ester urethane), ES64-1000	HR Hummel Polymer and Additives
7	474	77.92	Polyether urethane, poly(butylene oxide) + methy	HR Hummel Polymer and Additives
8	408	77.86	POLYURETHANE #2	HR Polymer Additives and Plasticizers

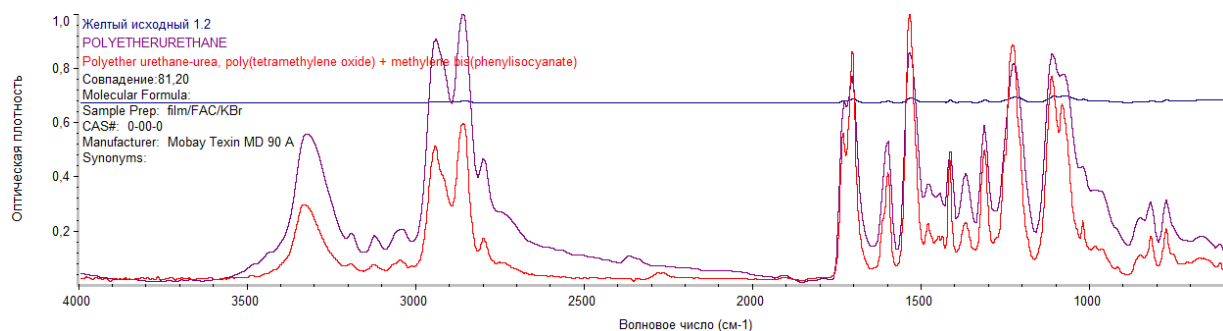


Рисунок 3.19 – Наложение спектра с данными, обработанными с использованием библиотек (исходный спектр и 2 наиболее совпавших по библиотеке материалов)

Анализ ИК-спектров по библиотеке, со степенью достоверности 82%, позволяет утверждать, что поверхностный слой рукава на основе ТПУ 3290 состоит из полиуретан-мочевины, политетраметиленоксида и метиленидифинилдиизоцианата (4,4 МДИ).

Полученные данные в определенной степени противоречат литературным данным [97], согласно которым полиуретановые эластомеры на основе сложных олигоэфиров (олигоэтиленгликольадипината) обладают большим уровнем прочности, износостойкости, устойчивости к действию растворителей, чем полиуретаны на основе простых олигоэфиров (олиготетраметиленоксидиола и олигопропиленоксиддиола).

Данные ИК-спектроскопии не позволяют определить природу удлинителя цепи, который может также влиять на устойчивость к истиранию и прочность полиуретанов. Известно, что в ряду 1,4-бутандиол > 1,6-гексаметилендиол > 1,5-пентандиол > 1,3-пропандиол > этандиол эти показатели могут увеличиваться [98]. Во всех случаях 1,4-бутандиол обладает лучшими физико-механическими

характеристиками, что является результатом особой кристаллической структуры и конформаций жесткого сегмента МДИ / 1,4-бутандиол.

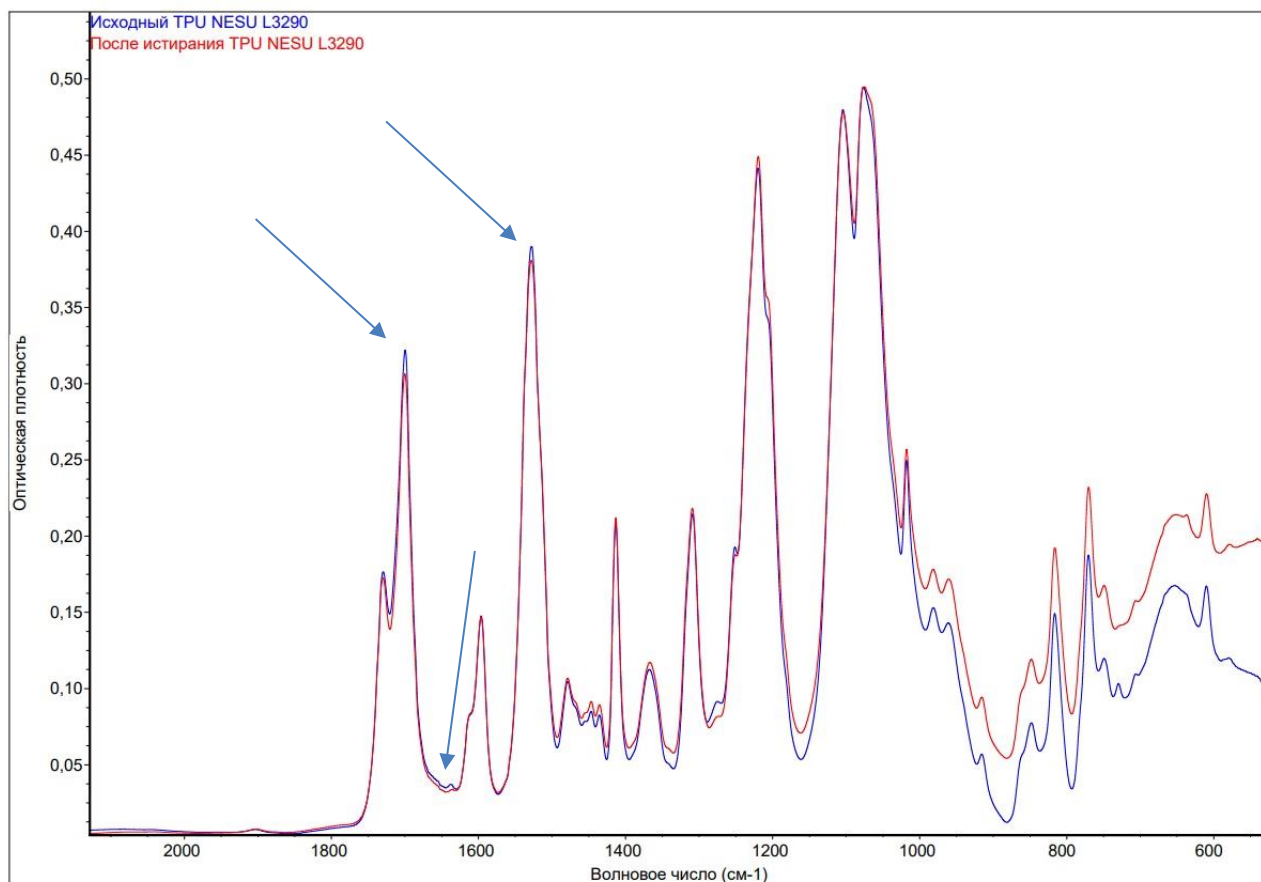


Рисунок 3.20 – Анализ образца ТПУ 3290 до (выделен синим цветом) и после (выделен красным цветом) истирания

На рисунке 3.20 приведены спектры образца на основе ТПУ 3290 до и после истирания. Видно, что интенсивность полос поглощения при 1750 и 1600 см^{-1} уменьшается, что свидетельствует о разрушении надмолекулярных структур, содержащих упорядоченные С=О-группы в мочевиновых фрагментах. В спектре появляется новая полоса поглощения при 1640 см^{-1} , свидетельствующая о появлении разупорядоченных С=О-групп в мочеvine. В целом можно предположить, что истирание вызывает частичное разрушение жестких блоков [99].

На рисунке 3.21 приведены кривые ДСК и ТГА ТПУ 3290.

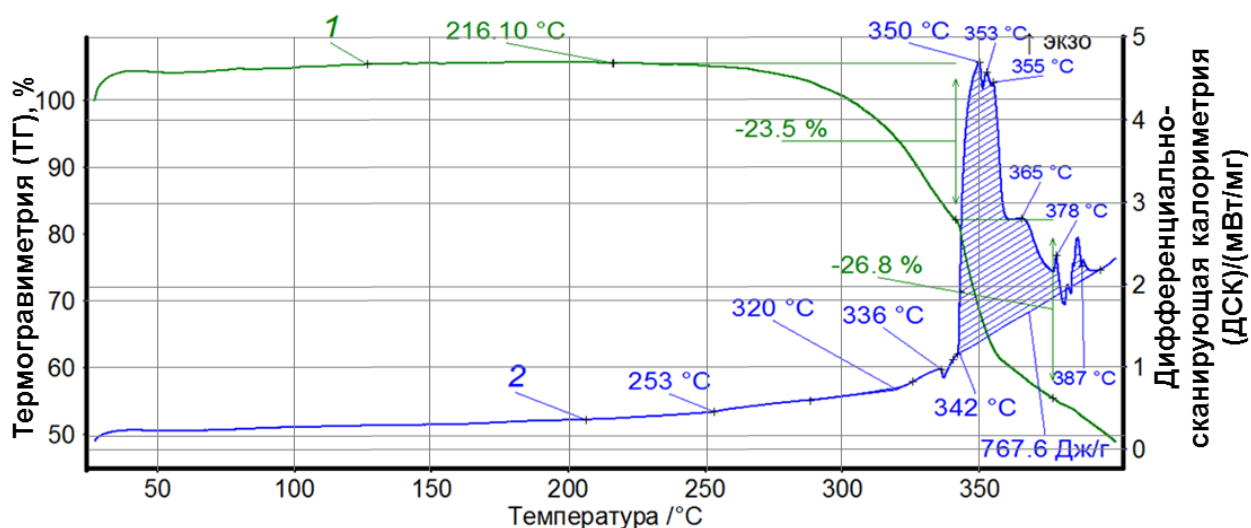


Рисунок 3.21 – Термический анализ ТПУ 3290: 1 – изменение массы (термогравиметрия); 2 – тепловой эффект (дифференциально-сканирующая калориметрия)

Исследование устойчивости ТПУ к воздействию повышенных температур методом термогравиметрического анализа показало, что снижение массы ТПУ на 5% вследствие термической деструкции и выделения горючих продуктов разложения наблюдается при температуре выше 320 °С, что в 2,5-3,5 раза превосходит аналогичный критерий устойчивости РТИ к воздействию повышенных температур.

Результаты сканирующей калориметрии показывают, что интенсивная термическая деструкция ТПУ начинается при температуре 340 °С и достигает максимальных значений при температуре 355-360 °С (Рисунок 3.21, зависимость 2).

На рис. 3.22 приведены результаты определения морозостойкости ТПУ 3290 по методике, описанной в Главе 2. Установлено, что при угле закручивания 200° ТПУ 3290 сохраняют эластичность вплоть до температуры минус 60 °С.

Видно, что после истирания температура стеклования несколько увеличивается, что говорит об изменении физической структуры материала.

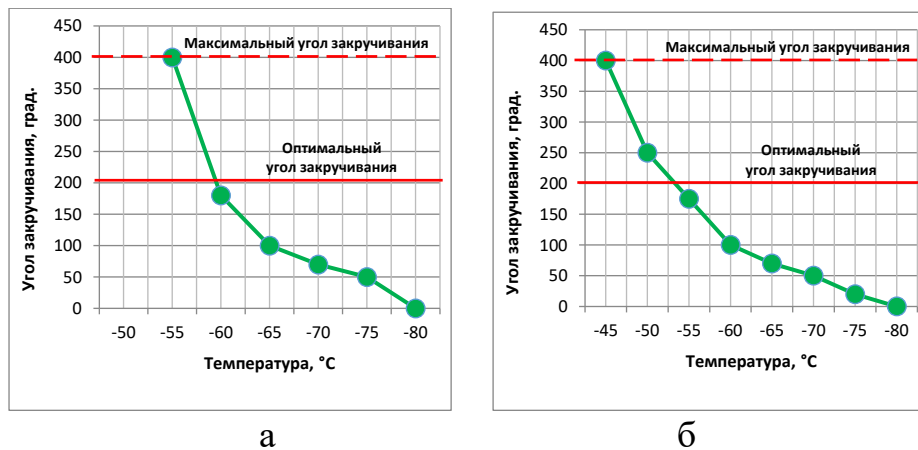


Рисунок 3.22 – Зависимость угла закручивания, не приводящего к нарушению целостности поверхности образца ТПУ 3290 до (а) и после (б) истирания

На рис. 3.23 приведена микрофотография поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 2037.

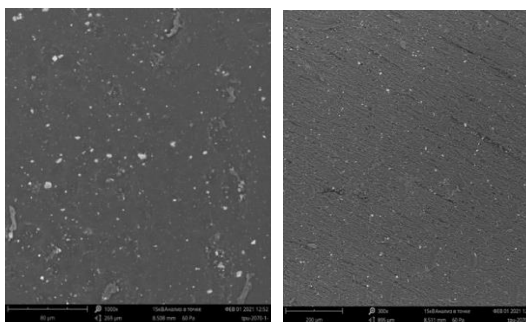


Рисунок 3.23 – Фотография поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 2037

Видно, что образец имеет рифлёную однородную поверхность, аналогичную рукаву из ТПУ 3290, при этом верхний слой окрашен в условно темно-зеленый цвет.

Как и в случае образца на основе ТПУ 3290 (рис. 3.2), абразивное истирание рукава (рис. 3.24) приводит к нарушению сплошности поверхности контакта и образованию дефектов в виде борозд и отдельных вкраплений абразива.

На рис. 3.25-3.27 приведены ИК–спектры ТПУ 2037, обработанные согласно описанной выше методике (табл. 3.5).



а

б

Рисунок 3.24 – Микрофотография внешнего поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 2037 до (а) и после истирания (б), увеличение 1000х

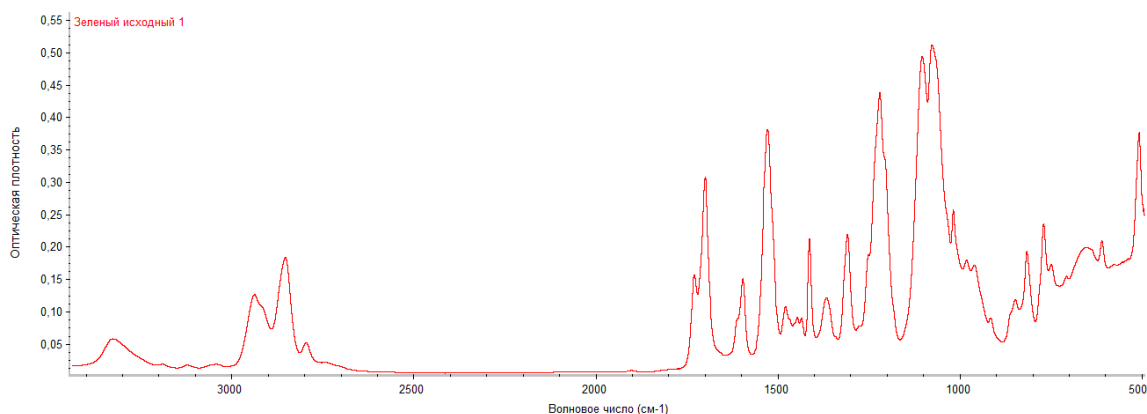


Рисунок 3.25 – ИК-спектр образца ТПУ 2037

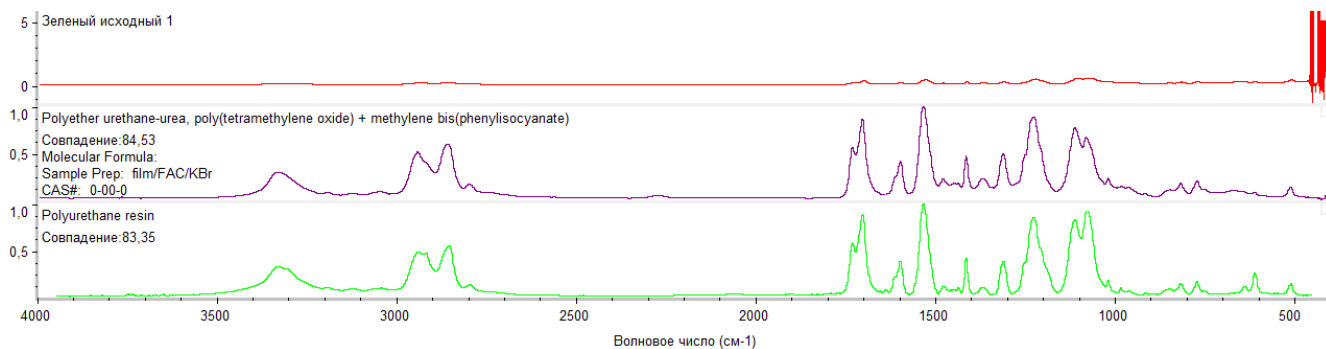


Рисунок 3.26 – Анализ образца ТПУ-2037 по библиотекам ИК-Фурье спектрометра

Таблица 3.7 – Анализ спектра по параметру совпадение в %

	Индекс	Совпадение	Соединение	Библиотека
1	447	84.53	Polyether urethane-urea, poly(tetramethylene oxide) + methylene bis(phenylisocyanate)	HR Hummel Polymer and Additives
2	708	83.35	Polyurethane resin	HR Nicolet Sampler Library
3	481	83.18	Polyether urethane, poly(butylene oxide) + methylene bis(phenylisocyanate)	HR Hummel Polymer and Additives
4	408	82.73	POLYURETHANE #2	HR Polymer Additives and Plasticizers
5	1083	81.93	Poly(ester urethane), ES64-1000	HR Hummel Polymer and Additives
6	211	81.24	Polyether urethane, poly(butylene oxide) + methylene bis(phenylisocyanate)	HR Hummel Polymer and Additives
7	22	81.11	POLYETHERURETHANE	Hummel Polymer Sample Library
8	474	81.09	Polyether urethane, poly(butylene oxide) + methylene bis(phenylisocyanate)	HR Hummel Polymer and Additives

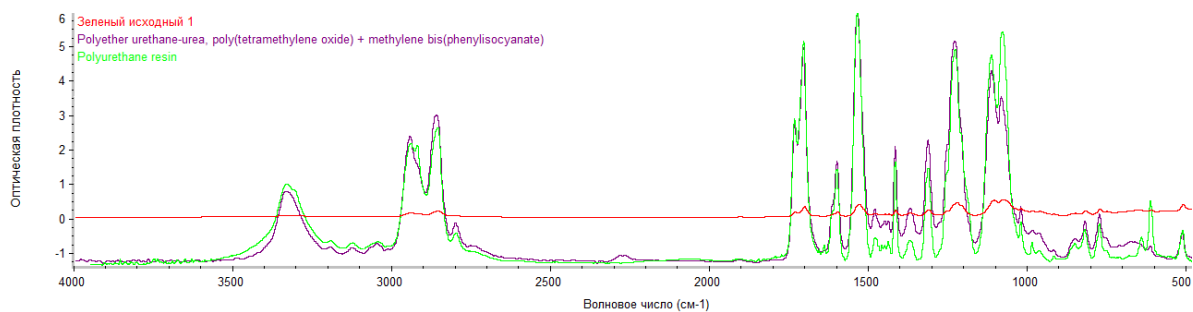


Рисунок 3.27 – Наложение спектра с данными, обработанными с использованием библиотек (исходный спектр и 2 наиболее совпавших по библиотеке материалов)

Согласно проведенному анализу ИК-спектров, со степенью достоверности 85%, можно утверждать, что поверхностный слой рукава на основе ТПУ 2037 имеет состав аналогичный ТПУ 3290.

На рис. 3.28 приведена кривая ДСК для ТПУ 2037. Термическая деструкция полимера начинается при температуре 224 °С и достигает максимальных значений при температуре 330 °С.

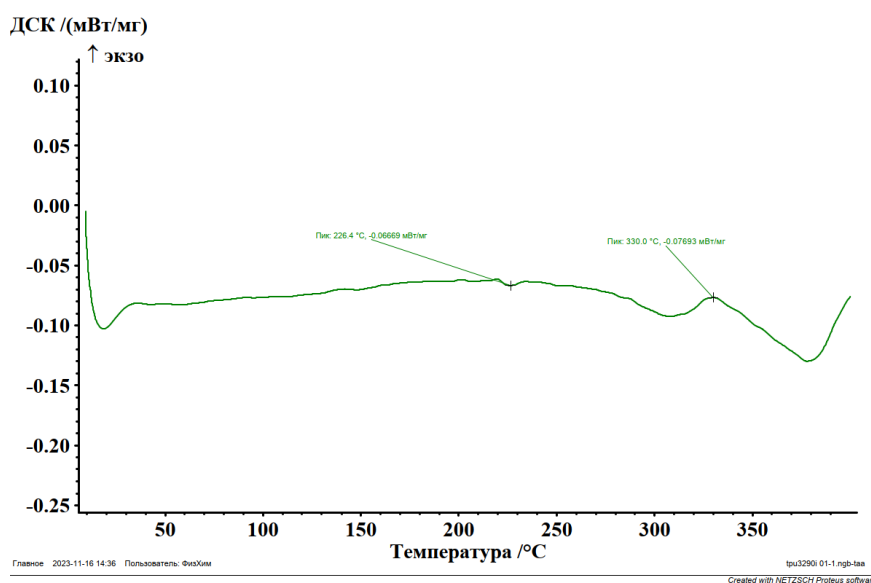


Рисунок 3.28 – ДСК-грамма для образца ТПУ марки 2037

На рисунке 3.29 приведены результаты определения морозостойкости ТПУ 2037. Установлено, что при угле закручивания 200 °С ТПУ 2037 сохраняет эластичность вплоть до температуры минус 57 °С, а после истирания – до температуры минус 50 °С, что практически повторяет результат для образцов на основе ТПУ 3290.

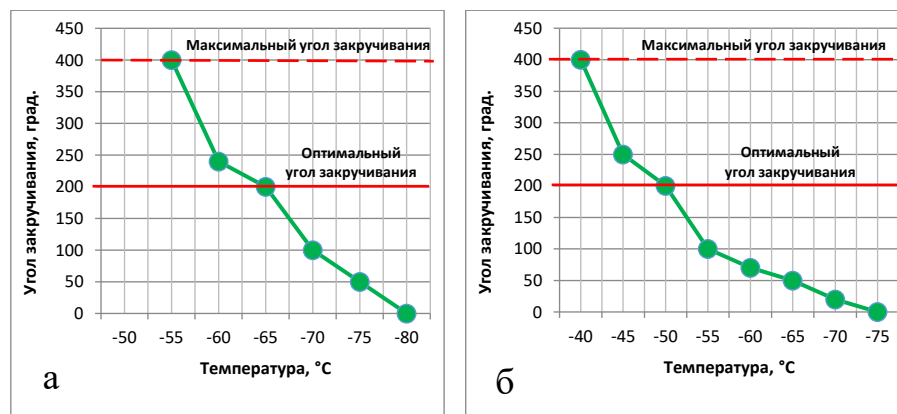


Рисунок 3.29 – Зависимость угла закручивания, не приводящего к нарушению целостности поверхности образца ТПУ 2037 до (а) и после (б) истирания

На рис. 3.30 приведена микрофотография поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 2105. На рис. 3.31 поверхность рукава до и после истирания.



Рисунок 3.30 – Фотография поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 2105

Видно, что образец имеет гладкую поверхность и цвет натурального полиуретана.

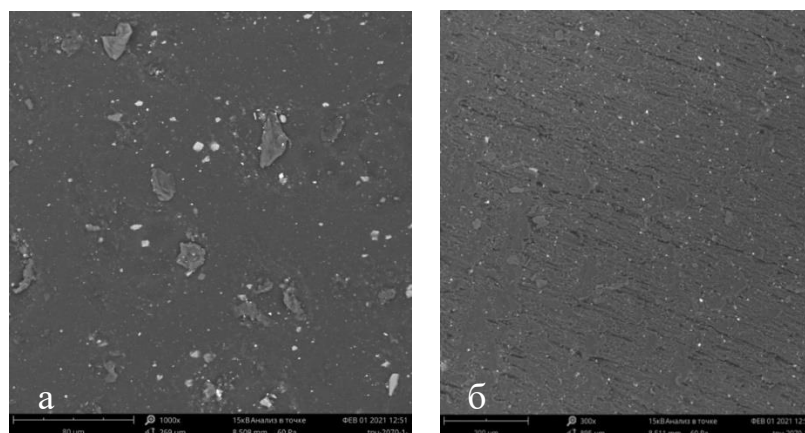


Рисунок 3.31 – Микрофотография внешнего поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 2105 до (а) и после истирания (б) при увеличении 1000х

Очевидно (рис. 3.31), что поверхность исходного образца менее однородна, чем у образцов ТПУ 3290 и 2037, и содержит достаточно большие по размеру агломераты неправильной формы. При этом в процессе истирания они практически исчезают, а характер повреждения поверхности, в виде появления борозд, аналогичен ранее описанным материалам.

Спектральный анализ (рис. 3.32-3.34, табл. 3.8) позволяет со степенью достоверности 82% утверждать, что поверхностный слой рукава на основе ТПУ 2105 имеет состав аналогичный ТПУ 3290 и ТПУ 2037.

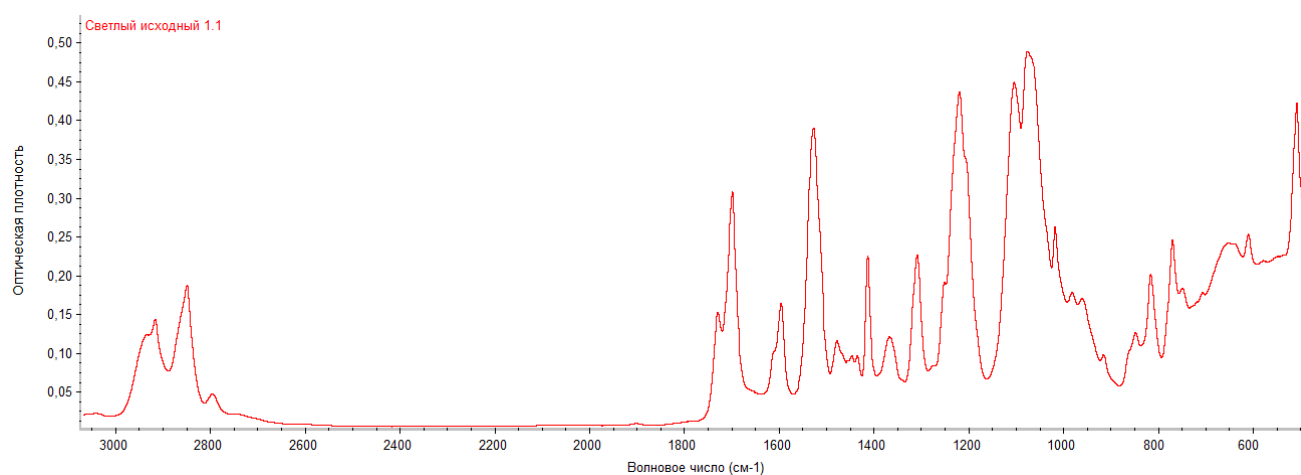


Рисунок 3.32 – ИК-спектр образца ТПУ 2105

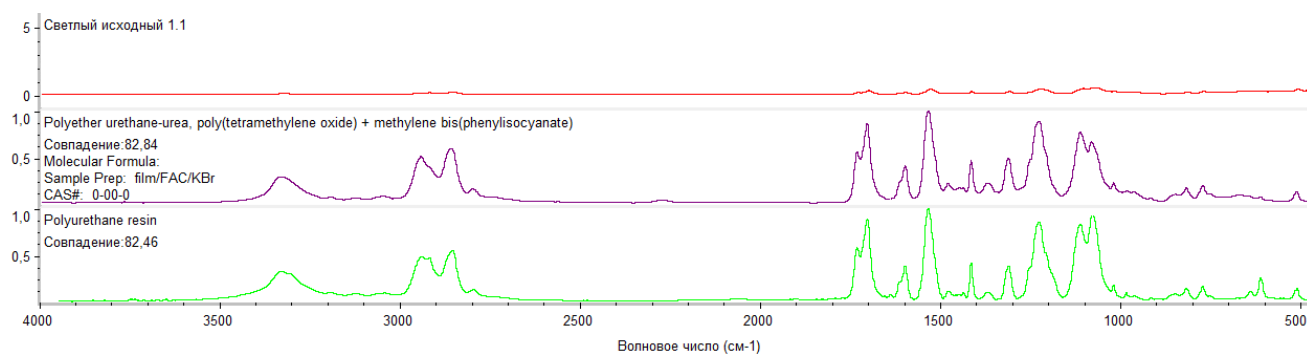


Рисунок 3.33 – Анализ образца ТПУ-2105 по библиотекам ИК-Фурье спектрометра

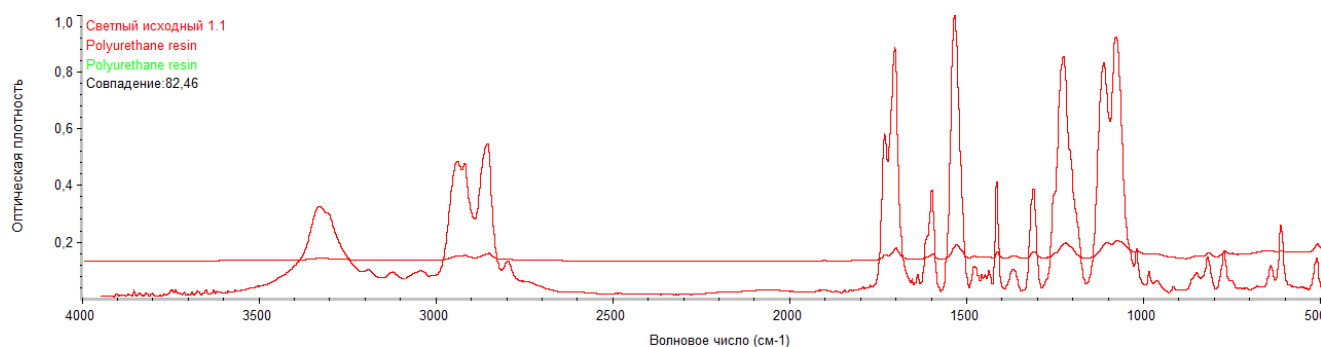


Рисунок 3.34 – Наложение спектра с данными, обработанными с использованием библиотек (исходный спектр и 2 наиболее совпавших по библиотеке материалов)

Таблица 3.8 – Анализ спектра по параметру совпадение в %

	Индекс	Совпадение	Соединение	Библиотека
1	447	82,84	Polyether urethane-urea, poly(tetramethylene oxide)	HR Hummel Polymer and Additives
2	708	82,46	Polyurethane resin	HR Nicolet Sampler Library
3	481	82,42	Polyether urethane, poly(butylene oxide) + methy	HR Hummel Polymer and Additives
4	408	81,80	POLYURETHANE #2	HR Polymer Additives and Plasticizers
5	211	81,40	Polyether urethane, poly(butylene oxide) + methy	HR Hummel Polymer and Additives
6	22	81,04	POLYETHERURETHANE	Hummel Polymer Sample Library
7	474	80,59	Polyether urethane, poly(butylene oxide) + methy	HR Hummel Polymer and Additives
8	1083	80,25	Poly(ester urethane), ES64-1000	HR Hummel Polymer and Additives

Термическая деструкция полимера начинается при температуре 150 °С и достигает максимальных значений при температуре 214 °С, что существенно ниже, чем у образца на основе ТПУ 3290 (рис. 3.21).

На основании результатов ДСК (рис. 3.35) можно предположить, что полиуретан марки ТПУ 2105, в отличие от ТПУ 3290 и 2037 синтезирован на основе простых олигоэфиров, которые по своей природе менее устойчивы к действию высоких температур, чем полиуретаны на основе сложных олигоэфиров. Это объясняется разрывом химических связей в простом эфире из-за окисления при высокой температуре.

На рис. 3.36 приведены результаты определения морозостойкости ТПУ 2105. Установлено, что при угле закручивания 200 °С ТПУ 2037 сохраняет эластичность вплоть до температуры минус 55 °С. После истирания эта температура повышается до минус 45 °С.

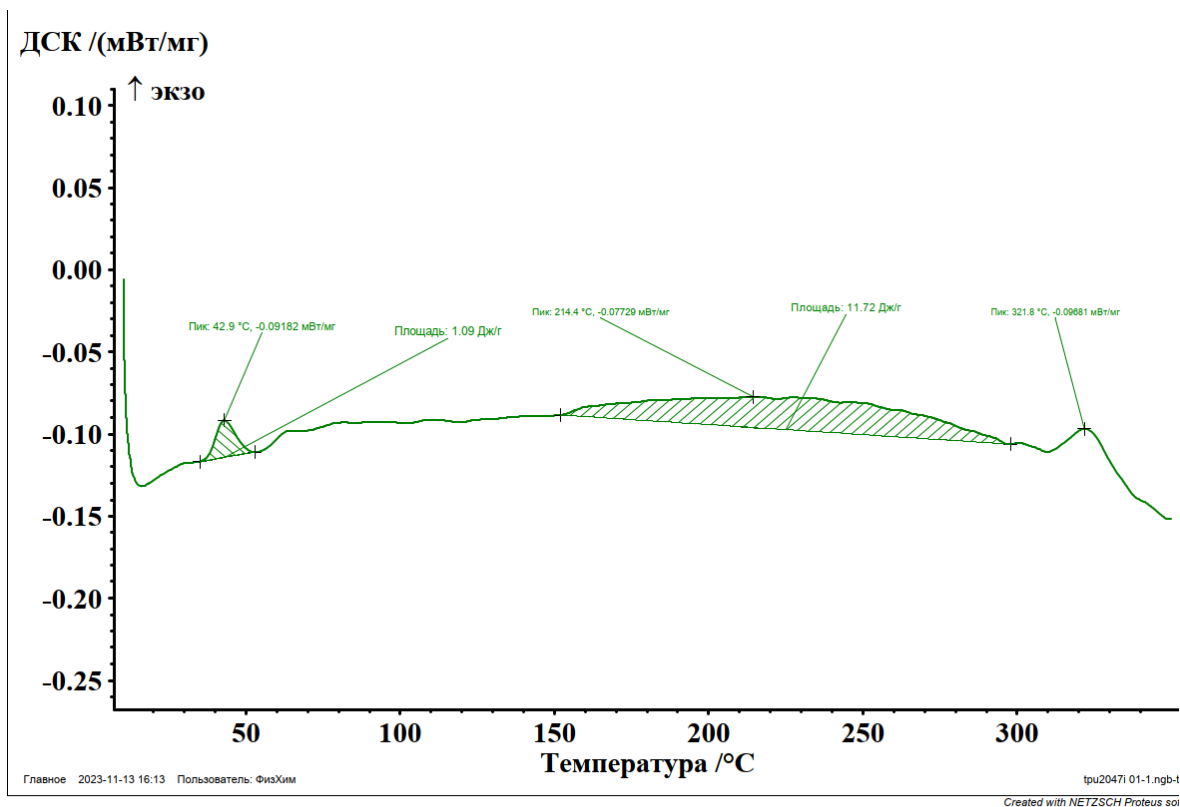


Рисунок 3.35 – ДСК-грамма для образца ТПУ марки 2105

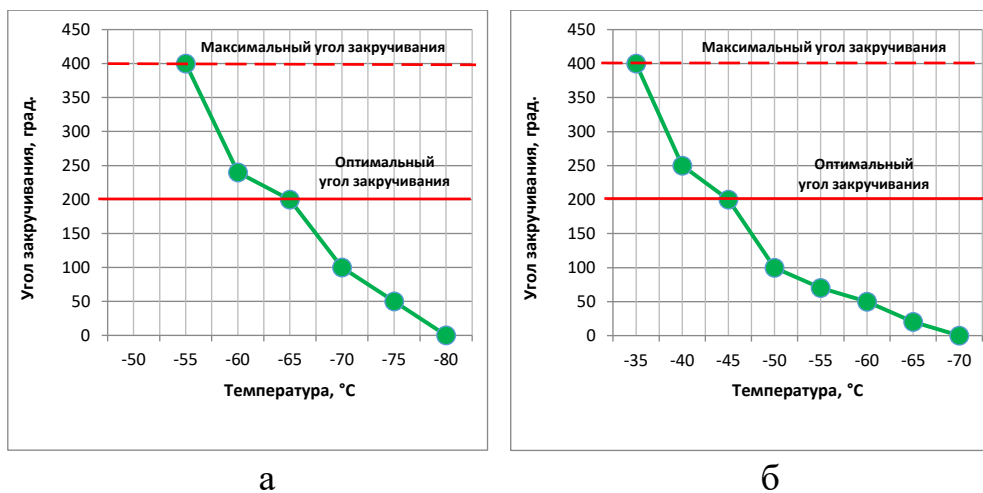
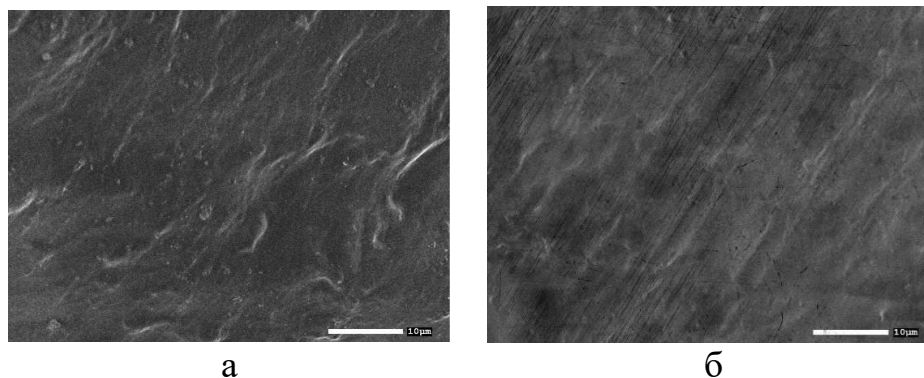


Рисунок 3.36 – Зависимость угла закручивания, не приводящего к нарушению целостности поверхности образца ТПУ 2105

На рис. 3.37 приведена микрофотография поверхностного слоя рукава на основе Резины. На рис. 3.38 поверхность резинового рукава до и после истирания, а в таблице 3.9 представлен рецепт поверхностного слоя материала.



Рисунок 3.37 – Фотография поверхностного слоя рукава на основе Резины



а

б

Рисунок 3.38 – Микрофотография внешнего поверхностного слоя резинового рукава до (а) и после истирания (б) при увеличении 1000х

Таблица 3.9 – Рецепт поверхностного слоя резинового рукава
(данные производителя)

Компоненты рецепта	мас.ч на 100 мас.ч каучука
СКН-18	50,0
СКН-40	50,0
Белила цинковые	5,0
Магнезия жженая	2,5
Сантафлекс УР	1,5
Араоксинеозон	1,0
Озокерит	3,0
Сажа ПМ15	75,0
Стеарин	1,0
Дибутылсебацанат	20,0

Приведенные ниже ИК-спектры (рис. 3.39-3.41, табл. 3.10) частично подтверждают вышеприведенный состав резиновой смеси. В целом, для резины с учетом многокомпонентного рецепта расшифровка спектров достаточно приближительна, о чем говорит низкий процент совпадения по наличию тех или иных соединений.

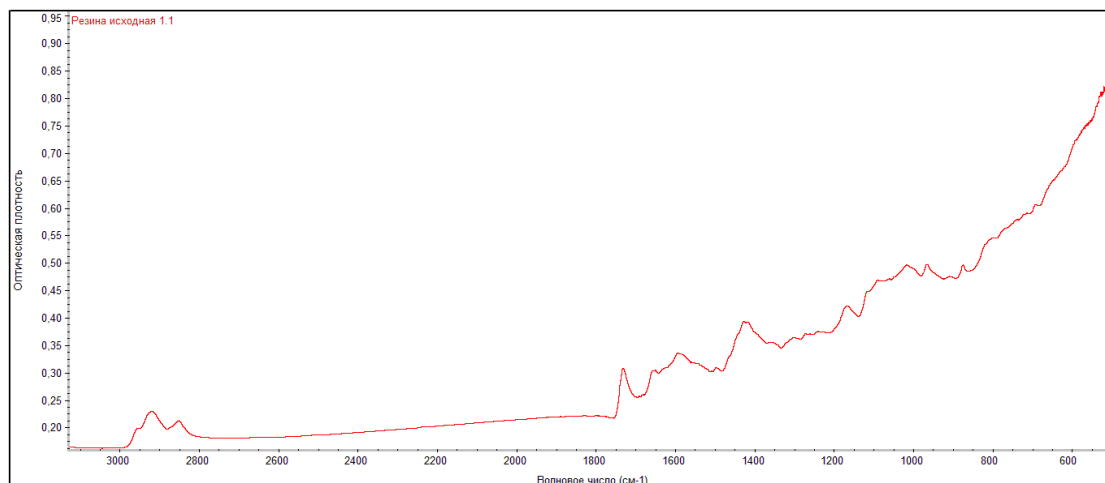


Рисунок 3.39 – ИК-спектр образца на основе Резины

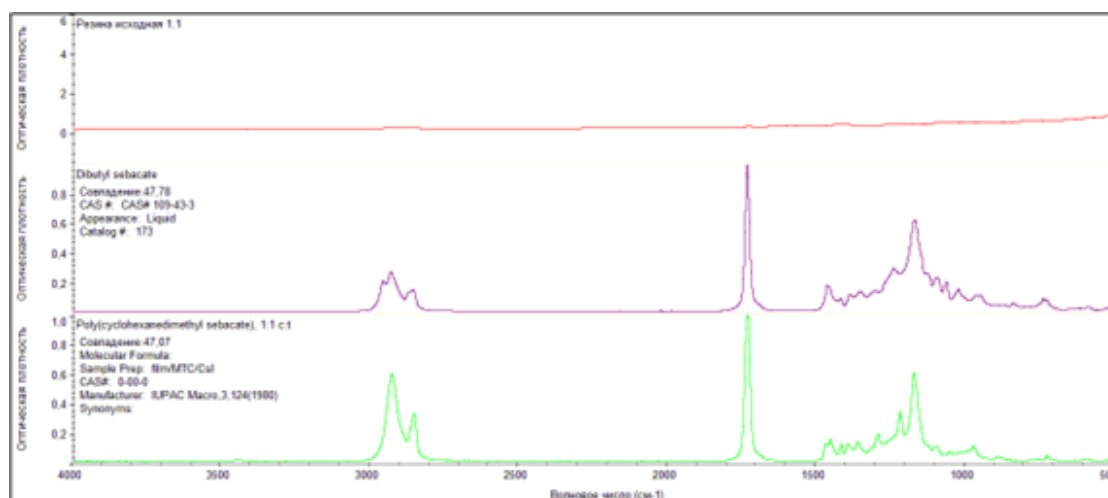


Рисунок 3.40 – Анализ образца резины по библиотекам ИК-Фурье спектрометра

Таблица 3.10 – Анализ спектра по параметру совпадение в %

	Индекс	Совпадение	Соединение	Библиотека
1	193	47.78	Dibutyl sebacate	HR Spectra Polymers and Plasticizers by ATR
2	937	47.07	Poly(cyclohexanedimethyl sebacate), 1:1 c:t	HR Hummel Polymer and Additives
3	332	46.38	Poly(ethyl acrylate)	HR Hummel Polymer and Additives
4	85	46.31	(S)-(+)-ERYTHRULOSE HYDRATE, 97%	HR Aldrich Aldehydes and Ketones
5	1201	45.08	MAGNESIUM HYDROXIDE #1	HR Polymer Additives and Plasticizers
6	681	44.83	Poly(butadiene:methyl methacrylate), 70 mol% b	HR Hummel Polymer and Additives
7	979	44.64	Poly(decyl methacrylate)	HR Hummel Polymer and Additives
8	171	44.19	Polyacrylate resin	HR Hummel Polymer and Additives

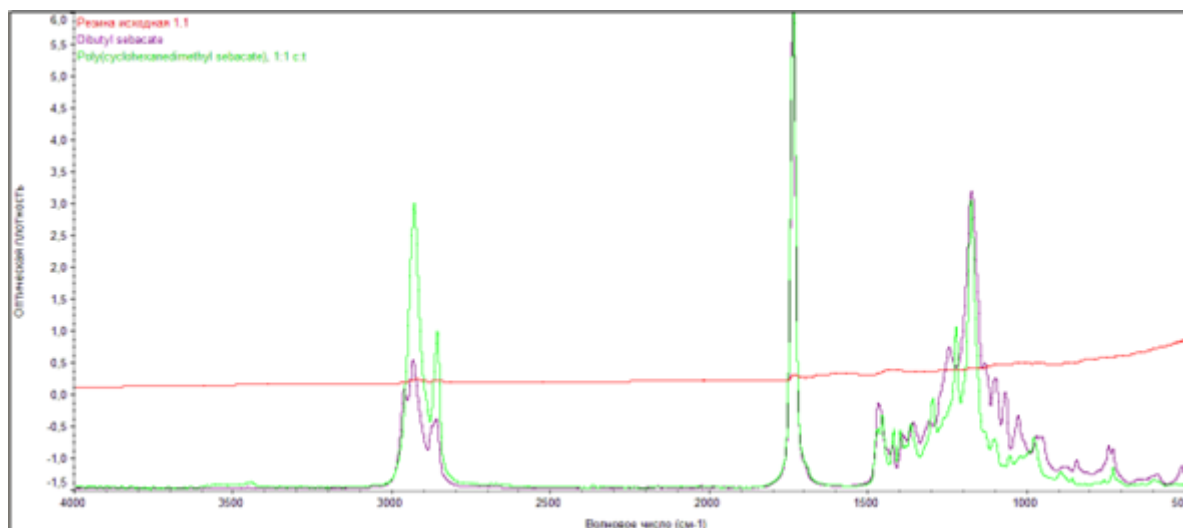


Рисунок 3.41 – Наложение спектра с данными, обработанными с использованием библиотек (исходный спектр и 2 наиболее совпавших по библиотеке материалов)

На рис. 3.42 приведены результаты определения морозостойкости образцов рукава на основе Резины. Установлено, что при угле закручивания 200° Резина сохраняет эластичность только до минус 30°C

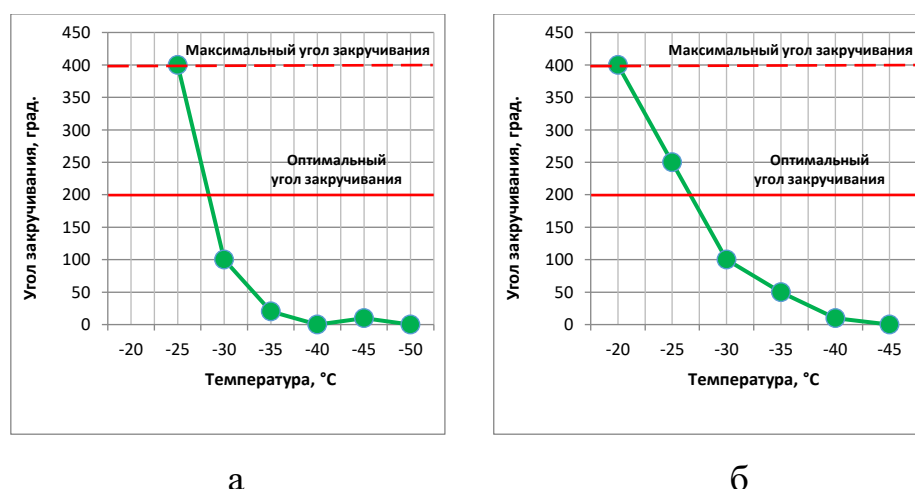


Рисунок 3.42 – Зависимость угла закручивания, не приводящего к нарушению целостности поверхности образца Резины

В табл. 3.11 приведены результаты исследований на морозостойкость резервуаров и рукавов на основе разных марок ТПУ и Резин, из которых видно, что морозостойкость ТПУ изделий в два раза превосходит показатель морозостойкости резиновых рукавов.

Таблица 3.11 – Результаты оценки морозостойкости образцов ТПУ марок 3290, 2037, 2105 и резины

	Морозостойкость °С			
Материал	ТПУ 3290	ТПУ 2037	ТПУ 2105	Резина
До истирания	минус 63	минус 60	минус 53	минус 35
После истирания	минус 53	минус 50	минус 45	минус 27

Увеличение температуры стеклования образцов после истирания говорит об изменении их физической структуры. По-видимому, вследствие абразивного износа происходит частичный переход жестких сегментов из разрушенных доменов в мягкую фазу, что вызывает ухудшение сегментальной подвижности полимерных цепей эластичной матрицы. То есть, механохимическое разрушение поверхности полиуретанового рукава приводит к снижению уровня фазового разделения за счет разрушения доменов жестких блоков.

Таким образом, в настоящем разделе работы проанализированы морфология поверхностного слоя и его видоизменения в процессе истирания для промышленных образцов топливных резервуаров на основе трех промышленных марок ТПУ и маслбензостойкой резины. Установлено, что в результате истирания при одинаковых условиях относительно гладкая исходная поверхность всех образцов претерпевает абразивный износ, выраженный в появлении борозд и включений частиц абразива. Минимальное число дефектов визуально прослеживается для образцов на основе ТПУ 3290, максимальное – для рукавов на основе резины.

Анализ химического состава образцов ТПУ показал, что все они представляют собой полиуретаны на основе полиуретан-мочевины, политетраметиленоксида и 4,4 метилendifинилдиизоцианата (МДИ), что, в определенной степени, противоречит данным большинства работ, которые показывают большую устойчивость к абразивному износу ТПУ на основе сложных олигоэфиров.

Данное противоречие можно объяснить с позиции корреляции объемного износа с твердостью материала. Как было показано в работе [93], при средних

значениях твердости материалов 50-85 ед. износостойкость лучше выражена для полиуретанмочевин на основе сложного олигоэфира. При твердости более 85 ед. (все исследованные образцы) лучшей износостойкостью обладают полиуретанмочевины на основе простых олигоэфиров, тем более что твердость материала более 85 единиц в системе на основе сложного олигоэфира затруднительно получить в техническом плане (низкое время жизнеспособности).

Термическая деструкция полимеров начинается для ТПУ 2105 при температуре 150 °С и достигает максимальных значений при температуре 214 °С, для образцов ТПУ 3290 и 2037 – при температуре 330-340 °С.

Все образцы полиуретанов по показателю морозостойкости соответствуют исполнению УХЛ и ХЛ по ГОСТ 15150 [100] (не менее минус 60,0 °С) и практически в 2 раза превосходят по данному показателю резины.

Изменение показателя морозостойкости образцов ТПУ в сторону увеличения температуры стеклования свидетельствует об изменении их физической структуры в результате частичного разрушения доменов жестких блоков полимера.

ГЛАВА 4. ИСТИРАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СРЕДСТВ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Как было показано в предыдущих разделах работы, полиуретаны обладают наиболее высокой износостойкостью.

Однако, исходя из сложного многовариантного строения и состава этого класса полимеров, изучение влияния различных факторов на показатель истираемости представляет очень сложную задачу, так как на процесс истирания оказывает влияние синергизм факторов, таких как: характер трущихся поверхностей, наличие воздушных и механических включений, воды, смазки и других примесей. Эти обстоятельства в ряде случаев затрудняют корреляцию лабораторных данных с практическими, полученными в эксплуатационных условиях.

Облегчить решение этой задачи может разработанная и описанная в предыдущих разделах работы методика оценки истирания полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов, которая показала свою валидность при испытании образцов в лабораторных условиях.

Как было показано в Главе 1, основными факторами внешнего воздействия на средства транспортирования и хранения нефтепродуктов являются контакт с различными топливами, ультрафиолет и соляной туман. В связи с этим была поставлена задача исследования влияния вышеперечисленных факторов на истирание полимерных материалов и выявление возможности применения разработанной модели для прогнозной оценки истирания в условиях, имитирующих условия эксплуатации готовых изделий под действием различных факторов.

4.1 Влияние контакта с топливом на истирание полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов

В качестве объектов исследования использовали образцы термопластичных полиуретанов ТПУ 3290, ТПУ 2037, ТПУ 2105 и Резины А-81 после контакта с автобензином Нормаль-80 по ГОСТ Р 51105-2020 [74], дизельным топливом ЕВРО сорт С, вид III по ГОСТ Р 52368-2005 (ЕИ 59 2009) [75], и топливом ТС-1 по ГОСТ 10227-86 [76].

Для изучения характера взаимодействия исследуемых материалов с топливом из рукавов вырезали образцы в форме диска диаметром 120 мм, которые использовали в качестве мембран, отделяющих изолированную емкость с определенным топливом от внешней среды. Емкость переворачивали таким образом, чтобы полимерная мембрана была внизу и контакт с топливом был односторонним.

Режимы сорбции и десорбции топлива соответствовали условиям эксплуатации, в которых топливо диффундирует к внешней поверхности резервуаров и рукавов в результате перекачки или в процессе длительного хранения изделия после его использования. Образцы выдерживали в контакте с топливом при температуре 70 °С в течение 7 суток, что согласно нормативно-технической документации [101-102] является достаточным для достижения равновесной сорбции топлив в ТПУ и резине [103]. Испытания проводили при двух температурах 23 °С и 50 °С.

По результатам исследований для всех образцов были рассчитаны коэффициенты проницаемости (Р) (4.1), диффузии (D) (4.2) и сорбции (S) (4.3), значения которых определяют величину потерь моторного топлива за счет диффузии и сорбции в оболочке рукава (табл. 4.1-4.3).

$$P = \frac{J}{d} \quad (4.1)$$

где: Р – коэффициент проницаемости, J – поток переноса топлива через полимерный материал, d – средняя толщина стенки, мм.

$$D = \frac{d^2}{6\tau_3} \quad (4.2)$$

где: D – коэффициент диффузии, d^2 – средняя толщина стенки, мм, τ_3 – время запаздывания, сут.

$$S = \frac{P}{D} \quad (4.3)$$

где S – коэффициент сорбции топлива в полимерном материале, кг/м^3 , P – коэффициент проницаемости, $\text{г}^*\text{мм}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, D – коэффициент диффузии; $\text{см}^2/\text{с}$.

Таблица 4.1 – Результаты оценки коэффициента топливопроницаемости P полимерных материалов

Моторное топливо	Температура испытания	Требования по ГОСТ 27896-88	Марка материала		
			ТПУ 3290	ТПУ 2037	Резина
		Коэффициент топливопроницаемости $P \cdot 10^5$, $(\text{кг} \cdot \text{м})/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$			
Нормаль-80	23°C	не более 0,65	0,31	0,33	0,60
	50°C		0,38	0,62	1,50
ТС-1	23°C		0,02	0,03	0,09
	50°C		0,16	0,21	0,13
ДТ	23°C		0,02	0,03	0,03
	50°C		0,12	0,16	0,07

Таблица 4.2 – Результаты оценки коэффициента диффузии D моторных топлив в полимерных материалах

Моторное топливо	Температура, °C	Марка материала		
		ТПУ3290	ТПУ 2037	Резина
		Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^{12}$, $\text{м}^2/\text{с}$		
Нормаль-80	23	7,9	14	50
	50	2,0	4,7	53
ТС-1	23	5,0	10	48
	50	3,2	5,6	51
ДТ	23	7,9	14	38
	50	2,0	4,7	42

Таблица 4.3 – Результаты оценки коэффициента сорбции S моторных топлив в полимерных материалах

Моторное топливо	Температура, °C	Марка материала		
		ТПУ 3290	ТПУ 2037	Резина
		Коэффициент сорбции, S , кг/м^3		
Нормаль-80	23	1,08	1,44	49,04
	50	1,21	1,75	10,23
ТС-1	23	1,36	2,00	10,03
	50	4,78	7,42	75,01
ДТ	23	2,00	3,25	14,28
	50	7,50	11,66	65,51

Из таблицы 4.1 видно, что обе марки ТПУ соответствуют требованиям ГОСТ 27896-88 [104] по параметру топливопроницаемости. ТПУ 3290 показывает более низкие показатели при диффузии и сорбции топлив, что говорит о его лучшем применимости на изделиях хранения представленных марок топлив. Резина при топливопроницаемости автобензина Нормаль-80 выходит за требования ГОСТ 27896-88 [104], но по другим топливам такого не наблюдается. Это говорит о невозможности применения резины при хранении и транспортировании авиабензинов и, поскольку показатели для других горючих в несколько раз превосходят ТПУ, о низкой эффективности при применении в изделиях по сравнению с ТПУ.

На рис. 4.1-4.5 приведены результаты определения состава топлива марки ТС-1 до и после контакта с ТПУ марок 3290, 2037 и 2105. Исследование проб проводили с помощью ИК-Фурье Nicolet iS10 фирмы Thermo Electron Corporation (США) в диапазоне волновых чисел $4000-400\text{ см}^{-1}$ с использованием абсорбционной кюветы с окнами из бромида калия (KBr). Объектом сравнения выступал инфракрасный спектр (ИК-Спектр) пробы исходного топлива для реактивных двигателей марки ТС-1 (рис. 4.1).

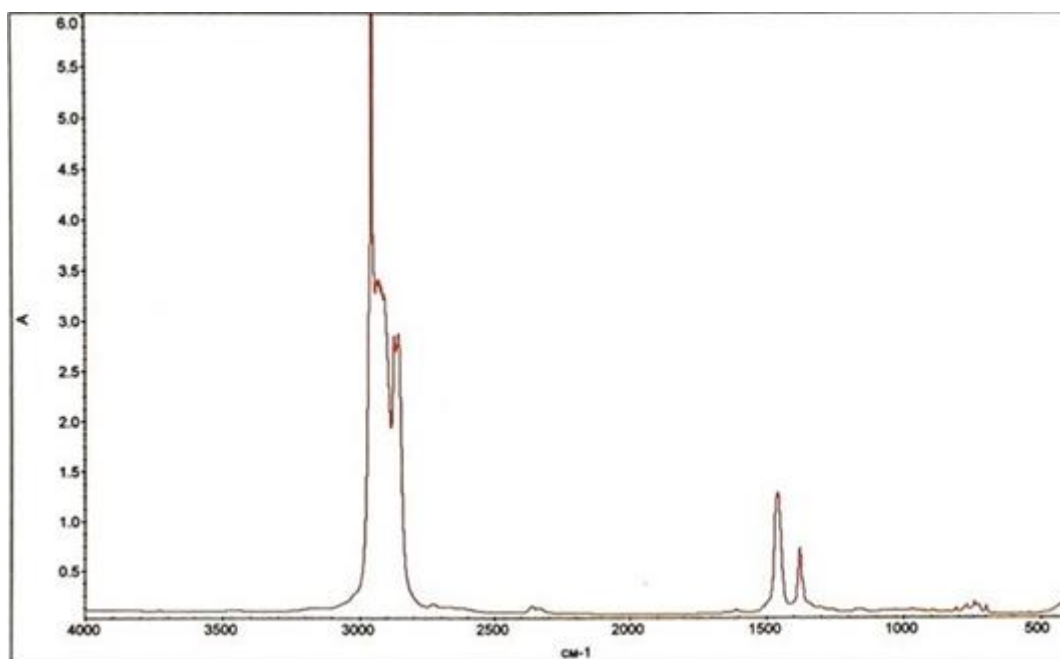


Рисунок 4.1 – ИК-спектр топлива для реактивных двигателей марки ТС-1 исходный, диапазон волновых чисел $4000-400\text{ см}^{-1}$

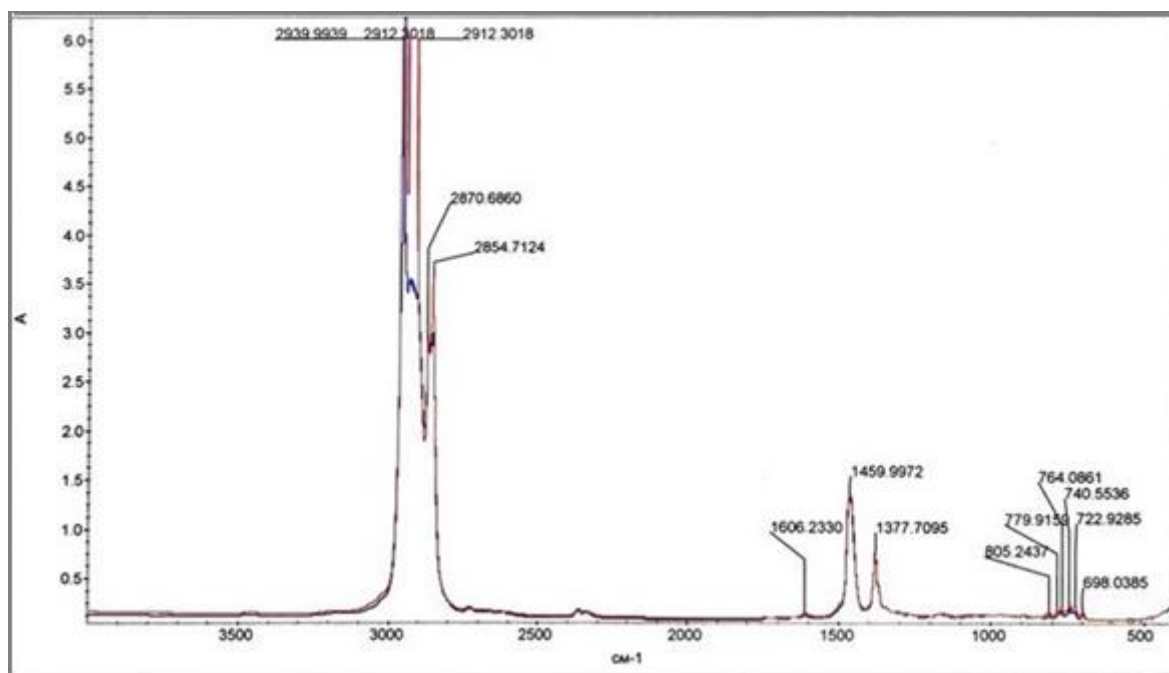


Рисунок 4.2 – ИК-спектр топлива для реактивных двигателей марки ТС-1 после контакта с ТПУ 3290 (красный цвет) и топлива для реактивных двигателей марки ТС-1 исходного (синий цвет) в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹

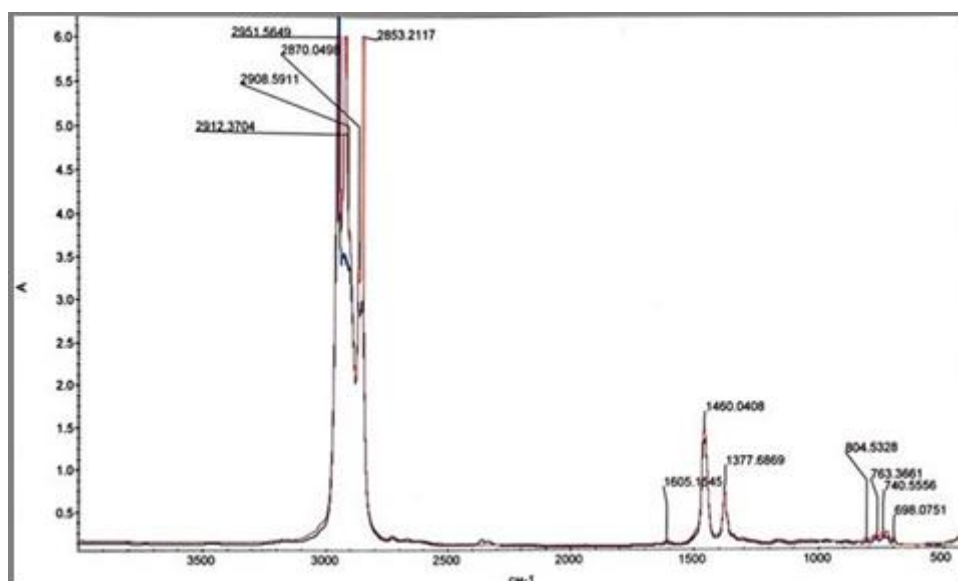


Рисунок 4.3 – ИК-спектр топлива для реактивных двигателей марки ТС-1 после контакта с ТПУ 2037 (красный цвет) и топлива для реактивных двигателей марки ТС-1 исходного (синий цвет) в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹

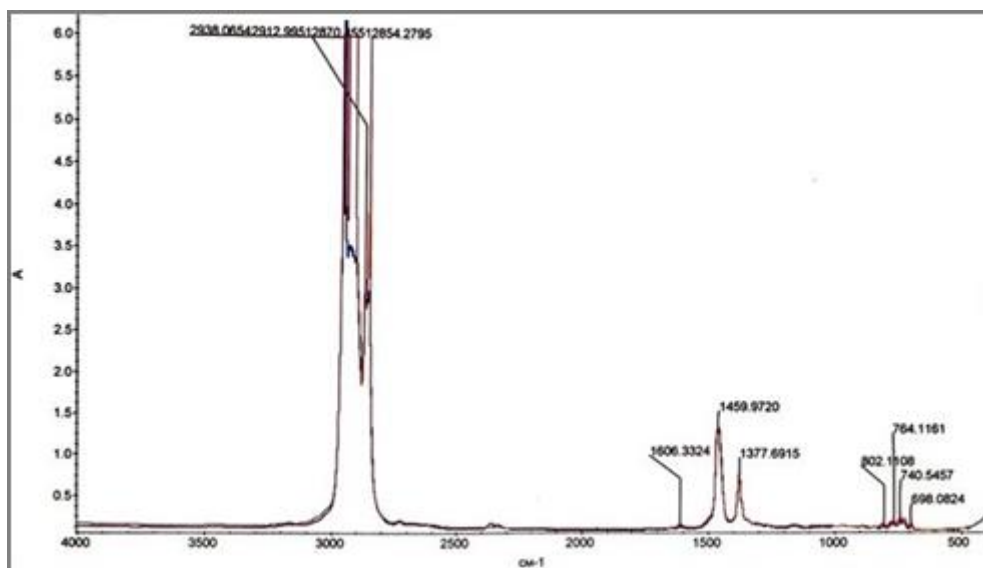


Рисунок 4.4 – ИК-спектр топлива для реактивных двигателей марки ТС-1 после контакта с ТУ2105 СР (красный цвет) и топлива для реактивных двигателей марки ТС-1 исходного (синий цвет) в диапазоне волновых чисел 4000-400 см^{-1}

В результате сопоставительного анализа значимых отличий в ИК-спектрах проб топлива для реактивных двигателей марки ТС-1 исходного и после контакта с материалами на основе ТПУ исследуемых марок в пределах точности метода инфракрасной спектроскопии не установлено (рис. 4.2-4.4).

На рис. 4.6 – 4.8 приведены ИК-спектры материалов до и после контакта с топливом ТС-1, которые также полностью совпадают.

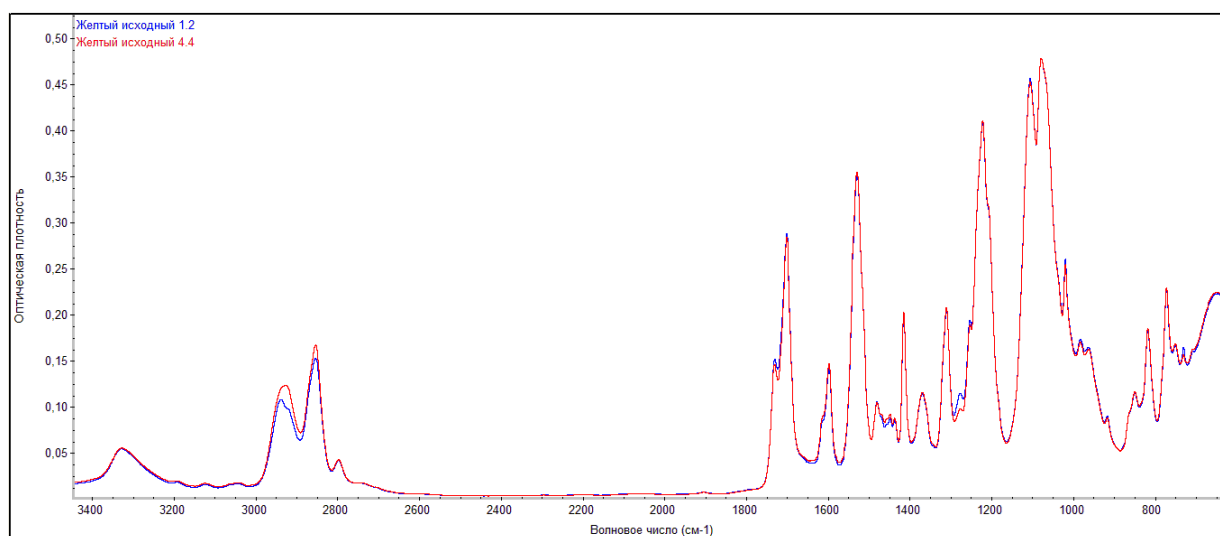


Рисунок 4.6 – Наложение спектров материала ТПУ 3290 (красный до контакта с топливом, синий после контакта)

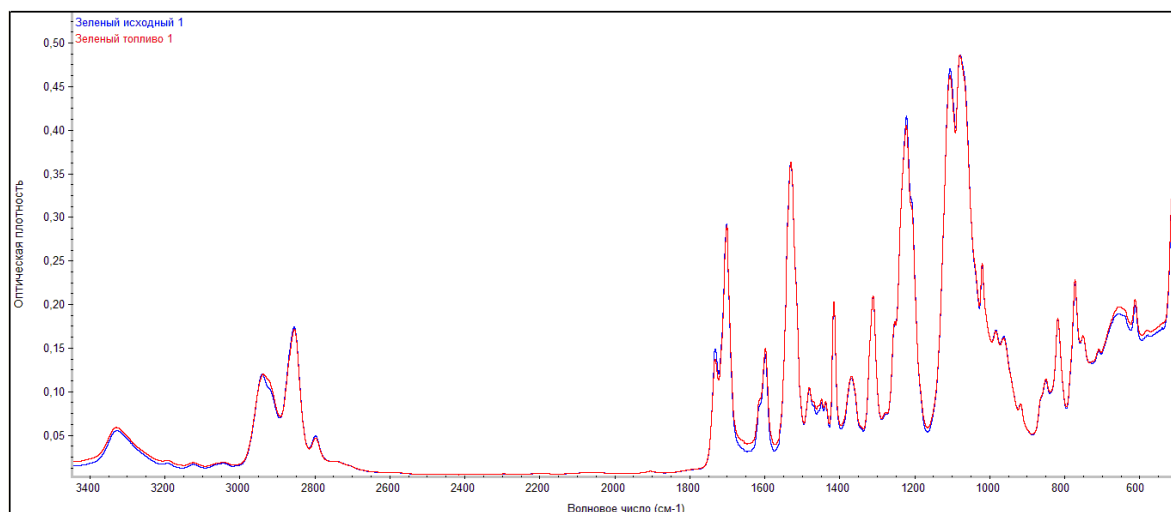


Рисунок 4.7 – Наложение спектров материала ТПУ 2037 (красный до контакта с топливом, синий после контакта)

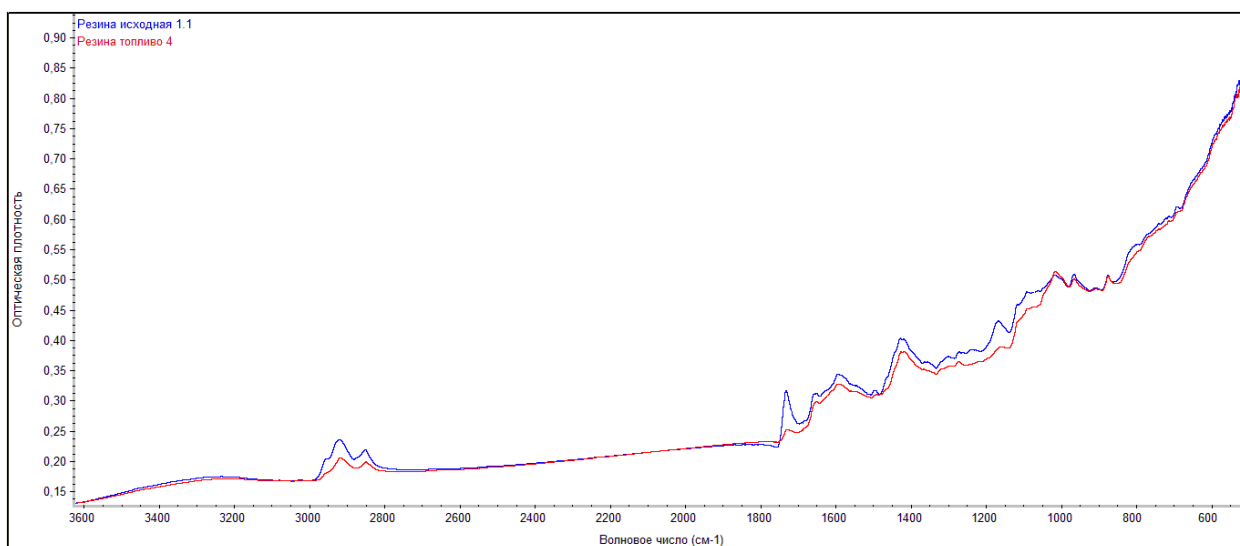


Рисунок 4.8 – Наложение спектров материала Резина (красный до контакта с топливом, синий после контакта)

В целом, полученные результаты спектрального анализа могут свидетельствовать о низкой чувствительности ИК-спектроскопии к возможным изменениям химического состава материалов при сорбции топлива ТС-1.

На рис. 4.9, 4.10 – приведены кривые ДСК образцов ТПУ 3290 и 2037 до (черный) и после контакта с топливом ТС 1 (зеленый).

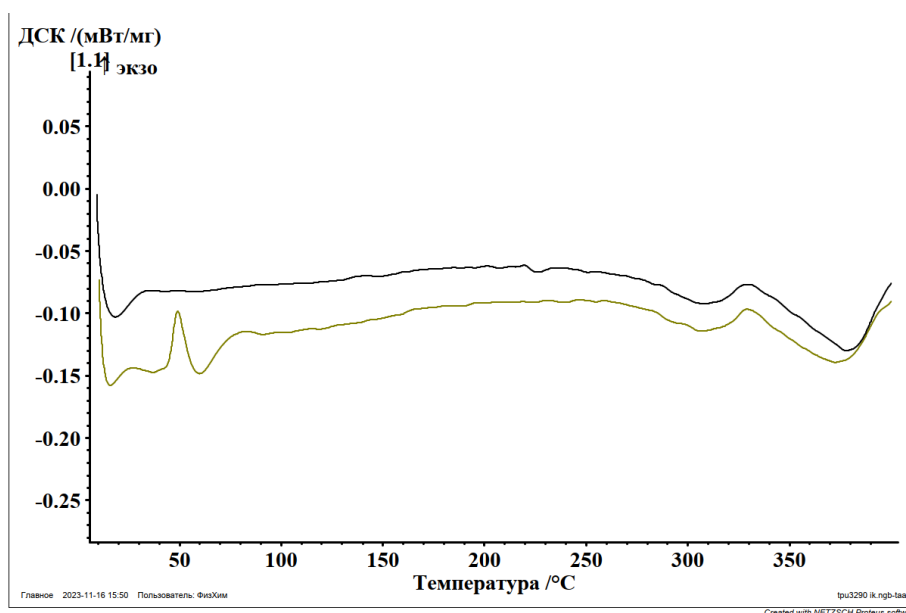


Рисунок 4.9– Кривые ДСК для образцов на основе ТПУ 3290: черный –до контакта с топливом; зеленый – после контакта с топливом

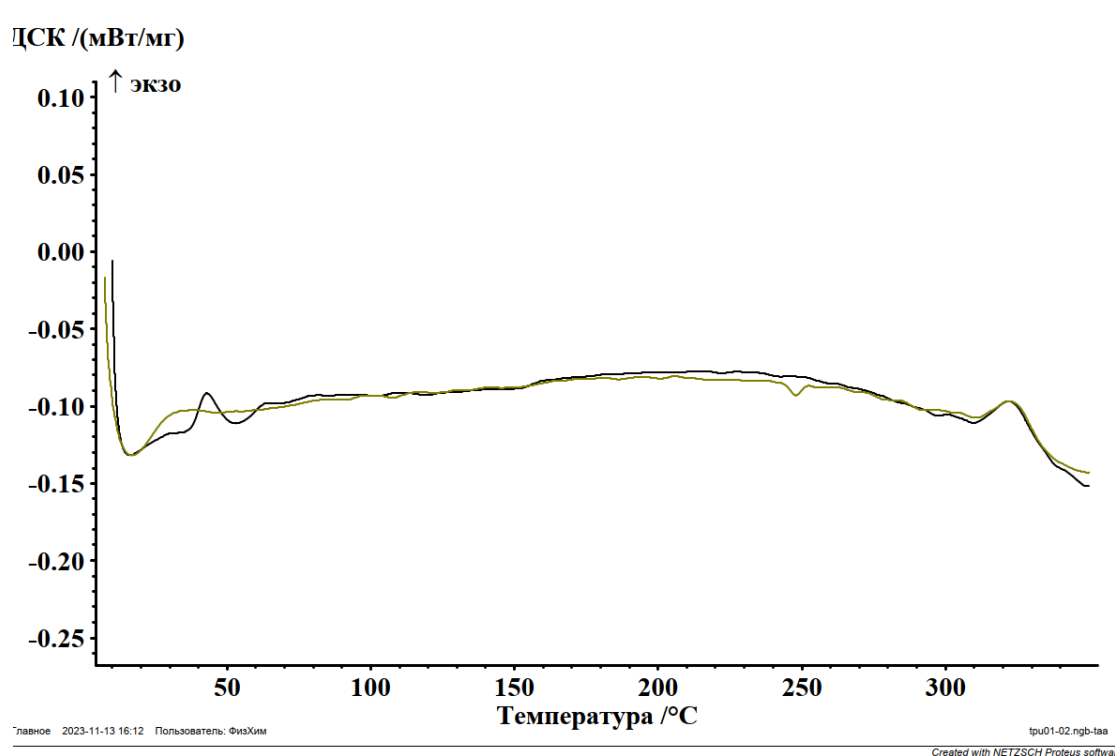


Рисунок 4.10– Кривые ДСК для образцов на основе ТПУ 2037: зеленый –до контакта с топливом; черный – после контакта с топливом

На рисунке 4.11 приведены микрофотографии поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 3290 до (а) и после (б) истирания, после контакта с топливом (в) и после контакта с топливом и истирания (г).

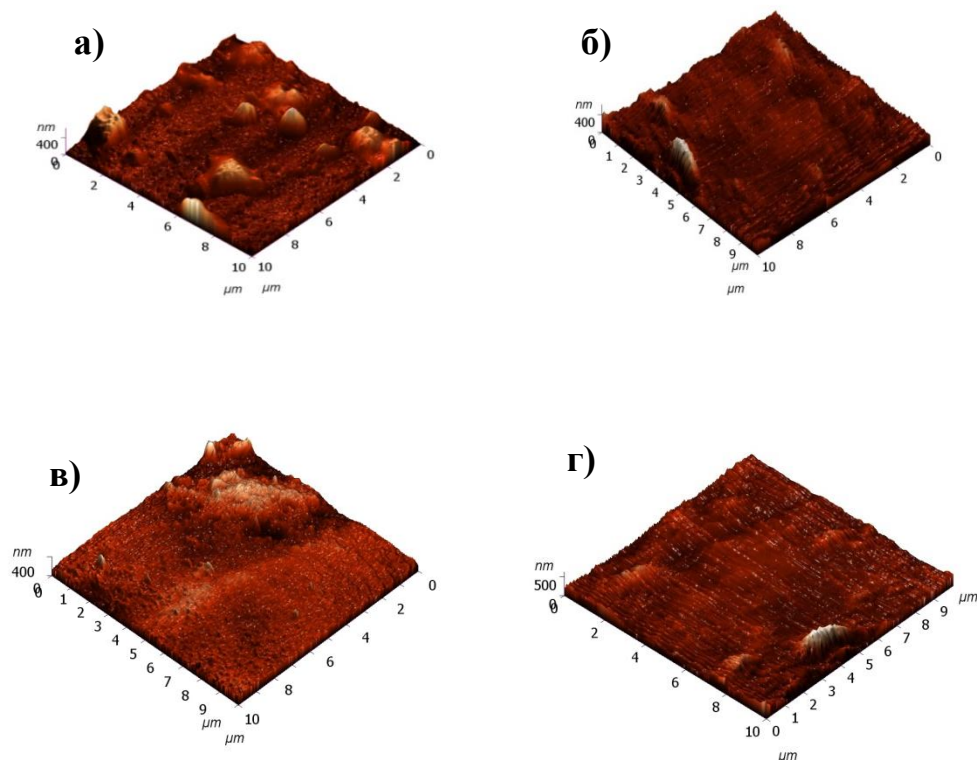


Рисунок 4.11 – Микрофотографии профиля поверхностного слоя рукава на основе ТПУ 3290: до (а) и после истирания (б) (АСМ); после контакта с топливом ТС-1 (в); после контакта с топливом и истирания (г)

Видно, что рельеф поверхности под действием топлива меняется и становится более сглаженным как до истирания, так и после. Это может быть связано с пластифицирующим действием топлива на полиуретан, либо с подрастворением низкомолекулярных примесей материала.

С учетом низкой информативности метода ИК-спектроскопии и ДСК в работе для оценки влияния топлив на полимерные рукава использовали результаты изменения их массы после контакта с автобензином Нормаль-80, дизельным топливом ЕВРО и топливом ТС-1. Определение изменения массы материалов проводили после контакта с топливами при температуре 50 °С в течении 7 суток. Результаты исследований представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты оценки изменения массы образцов ТПУ марок 3290, 2037, 2105 и резины А-81 с топливами

Топливо	Марка материала			
	ТПУ 3290	ТПУ 2037	ТПУ 2105	Резина А-81
	Изменение массы, %			
Автобензин Нормаль-80	14,1	11,1	11,2	25,8
Дизельное топливо ЕВРО	10,9	9,9	8,9	19,7
Топливо ТС-1	12,3	10,2	11,5	23,4

Установлено, что при контакте ТПУ 3290 с автобензином Нормаль-80 происходит увеличение массы образца на 14,1 %, с топливом ТС-1 – на 12,3 %, с дизельным топливом ЕВРО – на 10,9 %. По сравнению с дизельным топливом при контакте с топливом ТС-1 и автобензином Нормаль-80 масса ТПУ 3290, 2037, 2105 и резины А-81 увеличивается в большей степени, что связано с большей проницаемостью и диффузионной активностью автобензина Нормаль-80 и топлива ТС-1 [105]. Разница в изменении массы между материалами может свидетельствовать также о различном содержании низкомолекулярных веществ в их составах.

Исследование морозостойкости образцов оболочек рукавов после контактов с топливом приведены на рис. 4.12 (а, б, в). Видно, что при угле закручивания 200° исследованные марки ТПУ сохраняют эластичность до температуры минус 60 °С, эластичность резины сохраняется только до минус 30 °С.

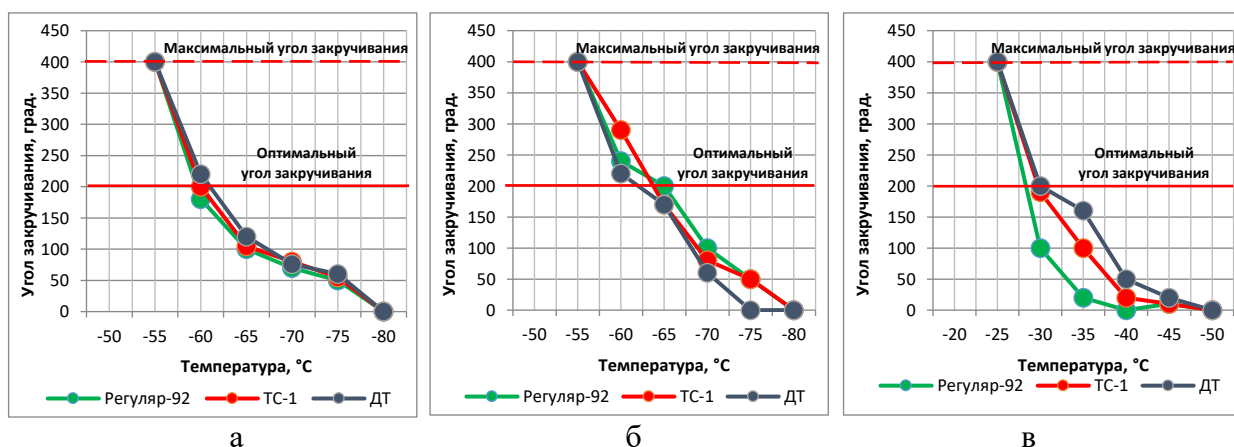


Рисунок 4.12 – Зависимость угла закручивания, не приводящего к нарушению целостности поверхности образцов ТПУ марок 3290 (а), ТПУ 2105 (б) и Резины А-81 (в)

В таблице 4.5 представлены результаты оценки морозостойкости образцов ТПУ марок 3290, 2037, 2105 и Резины А-81 до и после их контакта с топливами Нормаль-80, ТС-1 и ДТ. Из таблицы видно, что контакт с топливом для всех видов ТПУ приводит к повышению их морозостойкости, в большей мере это относится к контакту с топливом Нормаль-80, где изменение составляет 2-4 °С. При контакте с ТС-1 изменение температуры морозостойкости составляет 1-2 °С, а для ДТ изменение совсем незначительное – 0-1 °С. Повышение морозостойкости ТПУ может быть связано с пластифицирующим действием нефтепродуктов на полимер. Контакт резины А-81 с топливом Нормаль-80 не влияет на морозостойкость, с топливом ТС-1 приводит к уменьшению морозостойкости на 2 °С, а с дизельным топливом приводит к резкому уменьшению морозостойкости на 5 °С. Такое влияние топлив на морозостойкость Резины А-81 может быть объяснено высокой вымываемостью низкодисперстной фракции из Резины.

Таблица 4.5 – Результаты оценки морозостойкости образцов ТПУ марок 3290, 2037, 2105 и Резины А-81 до и после их контакта с топливами

Моторное топливо	Марка материала			
	ТПУ 3290	ТПУ 2037	ТПУ 2105	Резина А-81
	Морозостойкость, °С			
Без топлива	минус 63	минус 60	минус 53	минус 35
Нормаль-80	минус 65	минус 63	минус 57	минус 35
ТС-1	минус 64	минус 60	минус 55	минус 33
ДТ	минус 63	минус 61	минус 54	минус 30

Испытания на истирание образцов после контакта с топливом проводили по вышеизложенной методике на приборе Табера с использованием абразива HR-18.

На рисунках 4.13, 4.14 и 4.15 представлены зависимости Δm от N для ТПУ различных марок и Резины А-81 после контакта и последующей сушки до постоянной массы с автомобильным бензином Нормаль-80, дизельным топливом ЕВРО и топливом ТС-1.

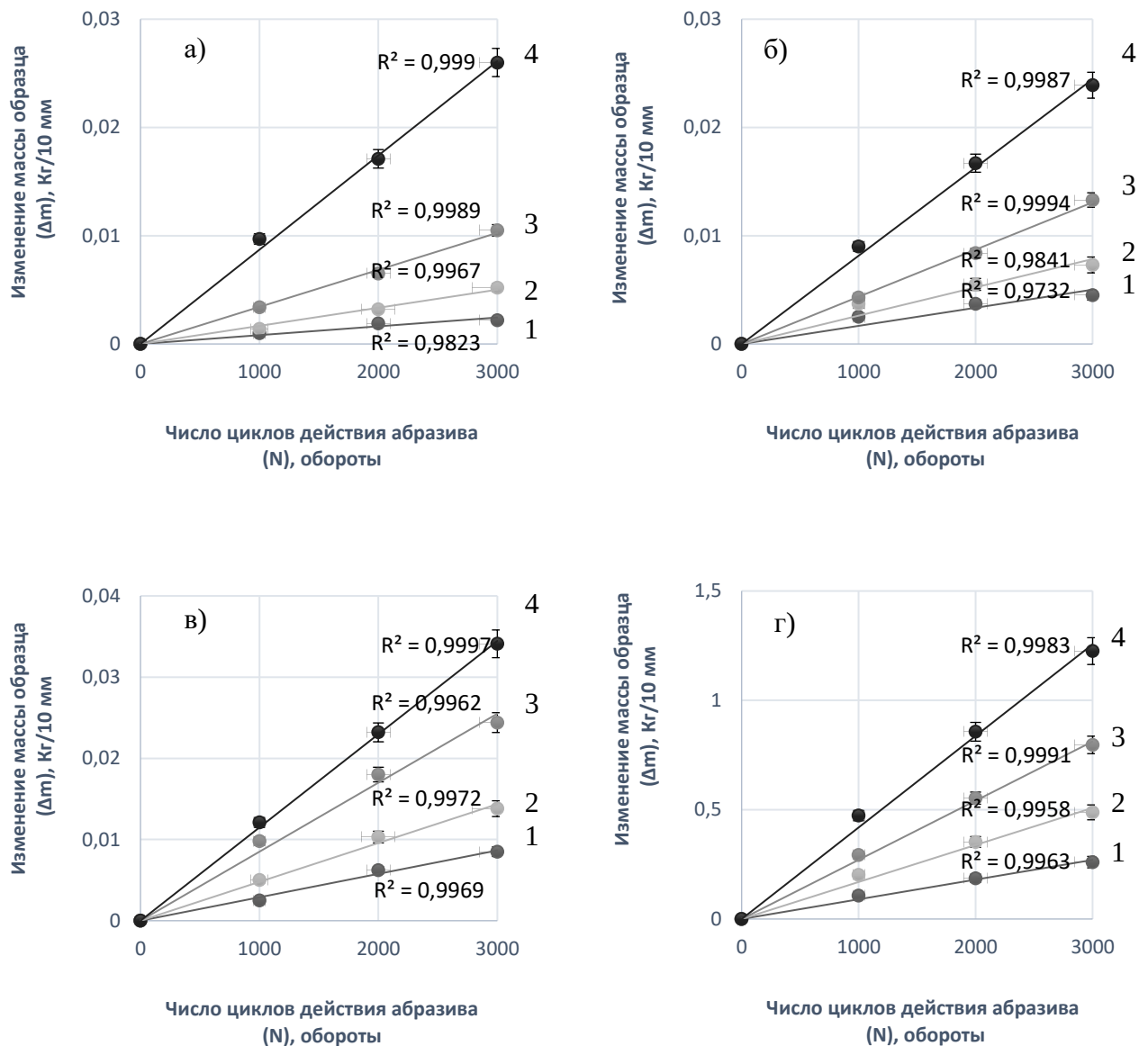


Рисунок 4.13 – Зависимости уменьшения массы образцов от количества оборотов абразива после контакта с автомобильным бензином Нормаль-80 и последующей сушки до постоянной массы при силе трения 5,0 (1), 7,5 (2), 10,0 (3) и 12,5 (4) Н для ТПУ 3290 (а), ТПУ 2037 (б), ТПУ 2105 (в) и Резины А-81 (г)

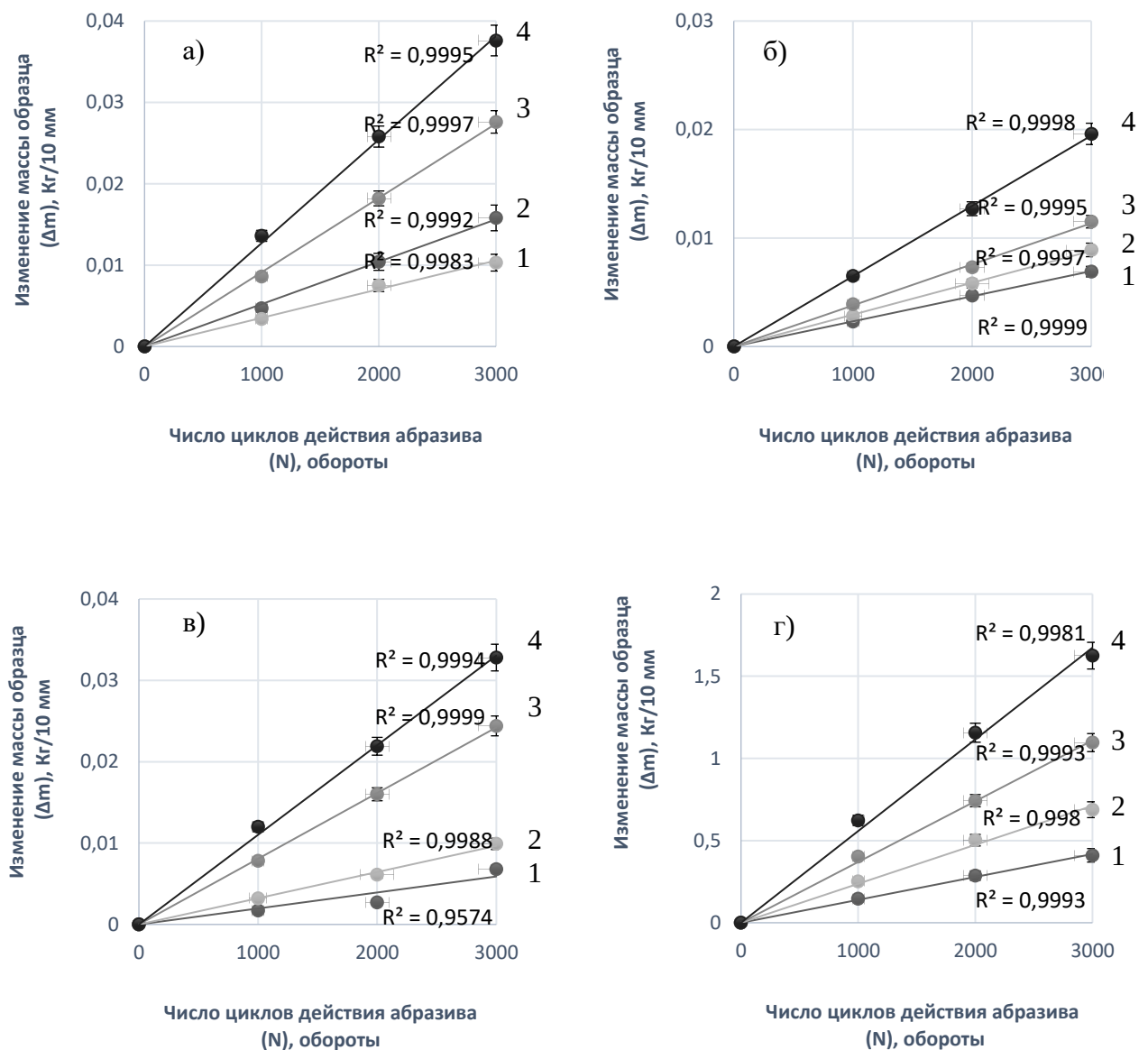


Рисунок 4.14 – Зависимости уменьшения массы образцов от количества оборотов абразива после контакта с дизельным топливом ЕВРО и последующей сушки до постоянной массы при силе трения 5,0 (1), 7,5 (2), 10,0 (3) и 12,5 (4) Н для ТПУ 3290 (а), ТПУ 2037 (б), ТПУ 2105 (в) и Резины А-81 (г)

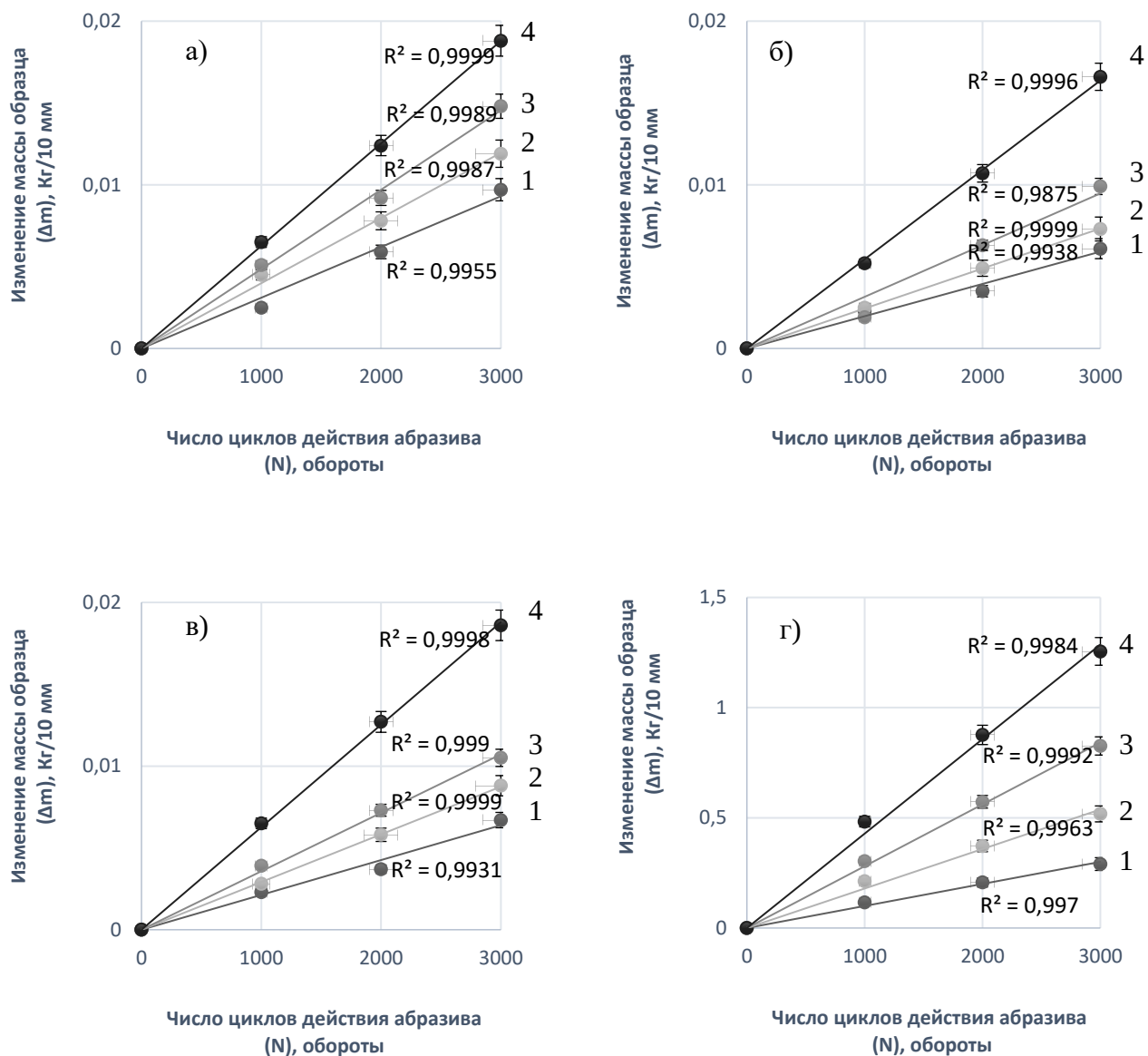


Рисунок 4.15 – Зависимости уменьшения массы образцов от количества оборотов абразива после контакта с топливом ТС-1 и последующей сушки до постоянной массы при силе трения 5,0 (1), 7,5 (2), 10,0 (3) и 12,5 (4) Н для ТПУ 3290 (а), ТПУ 2037 (б), ТПУ 2105 (в) и Резины А-81 (г)

Из рисунков 4.13-4.15 видно, что зависимости Δm от N для ТПУ различных марок и Резины после контакта с топливами и последующей сушкой до постоянной массы имеют линейный вид, который являлся характерным для этих образцов до выдержки в топливах (рисунок 3.9 раздел 3.3). Таким образом, при испытании образцов после контакта с автомобильным бензином Нормаль-80, дизельным топливом ЕВРО и топливом ТС-1 выполняется первое требование разработанной методики обработки экспериментальных данных испытаний полимерных материалов на истирание, связанное с наличием линейной зависимости Δm от N , которое позволяет рассчитать скорость истирания при постоянной силе трения.

В соответствии с разработанной методикой следующим этапом является установление вида зависимостей K_m от Q , которые для ТПУ 3290, ТПУ 2037, ТПУ 2105 и Резины А-81 после контакта с автомобильным бензином Нормаль-80 представлены на рисунке 4.16; после контакта с дизельным топливом ЕВРО – на рисунке 4.17; после контакта с топливом ТС-1 – на рисунке 4.18.

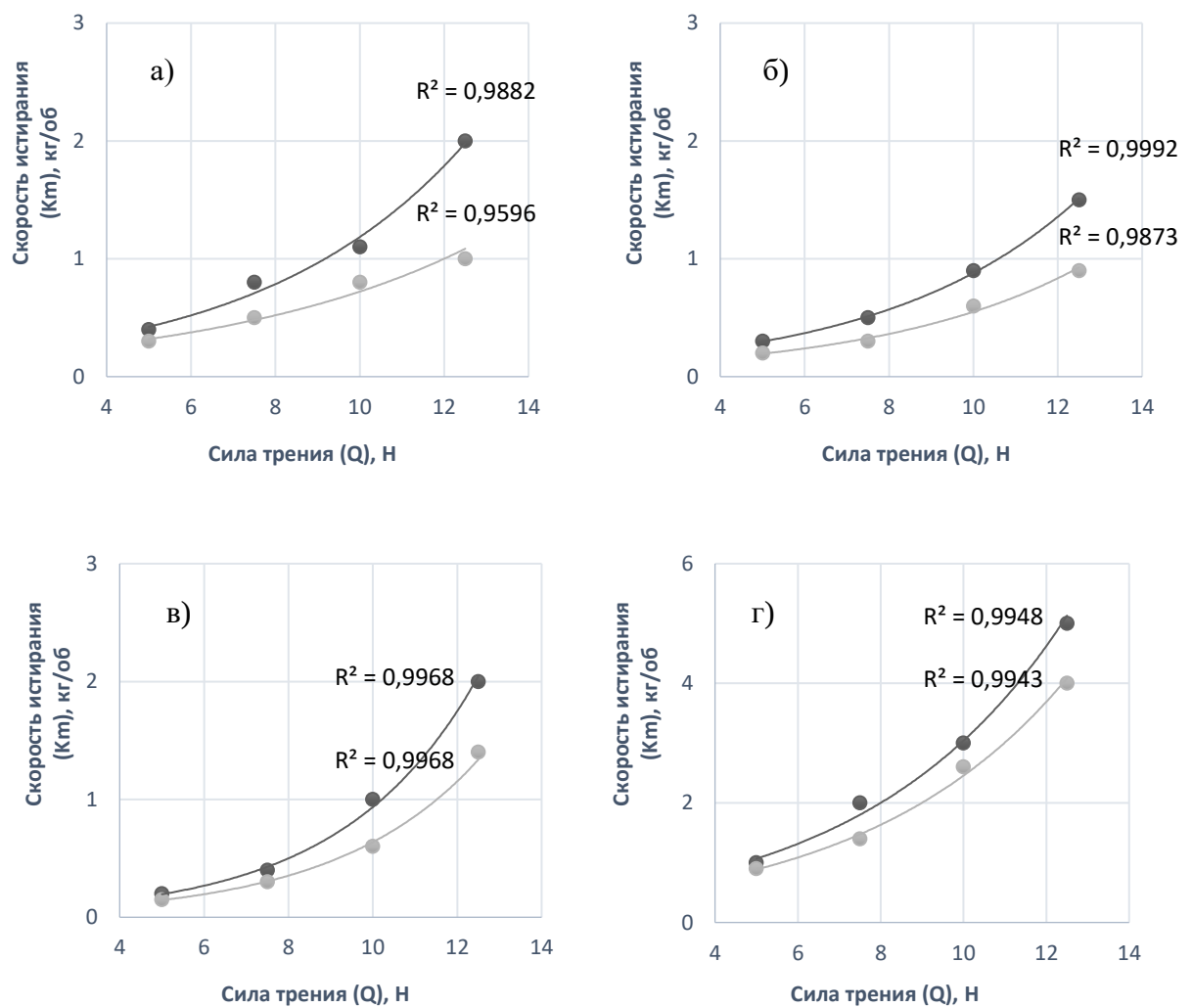


Рисунок 4.16 – Зависимость скорости истирания от силы трения для ТПУ 3290 (а), ТПУ 2037 (б), ТПУ 2105 (в) и Резины А-81 (г) до (1) и после (2) контакта с бензином Нормаль-80 и сушки

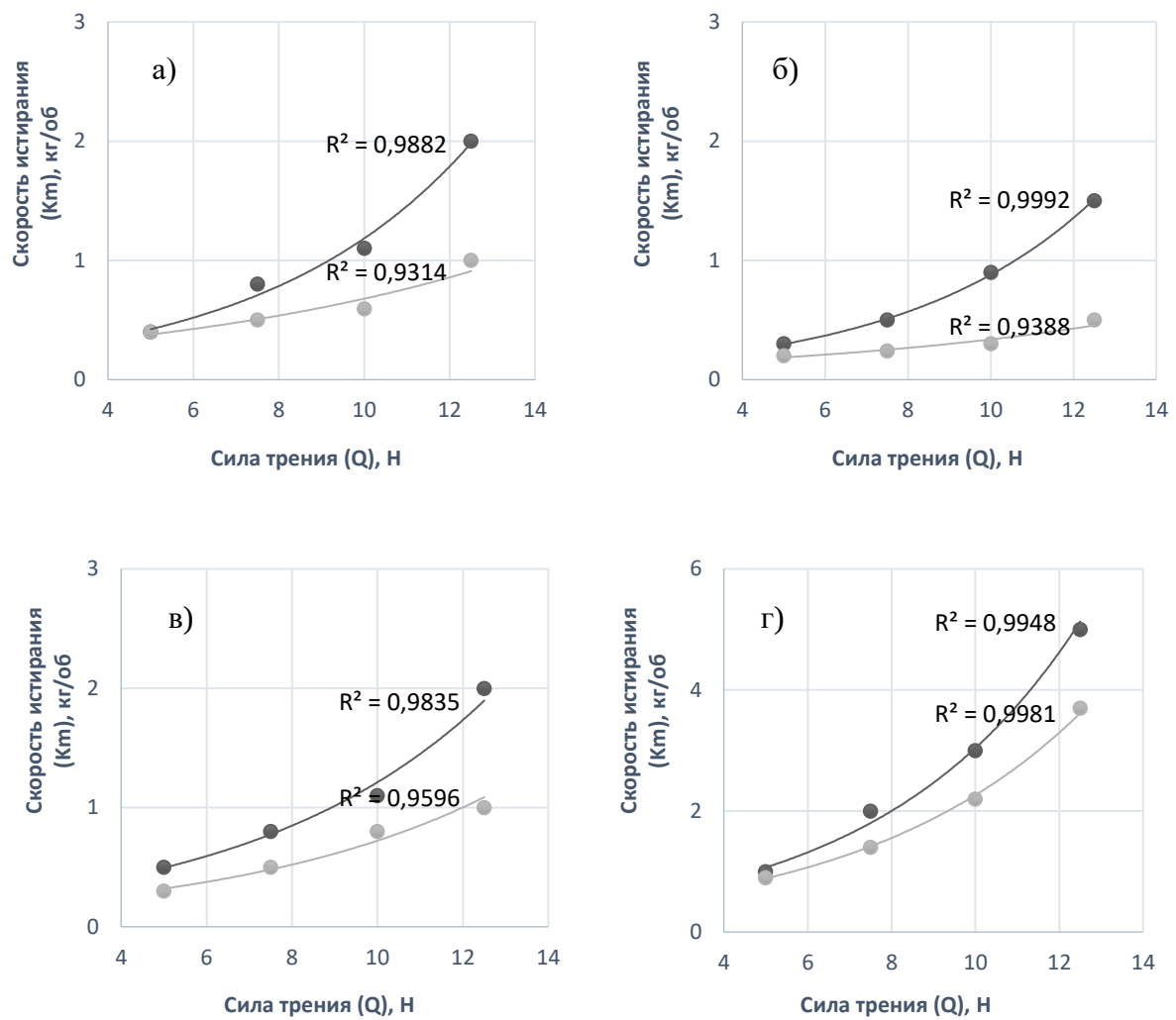


Рисунок 4.17 – Зависимость скорости истирания от силы трения для ТПУ 3290 (а), ТПУ 2037 (б), ТПУ 2105 (в) и Резины А-81 (г) до (1) и после (2) контакта с дизельным топливом ЕВРО и сушки

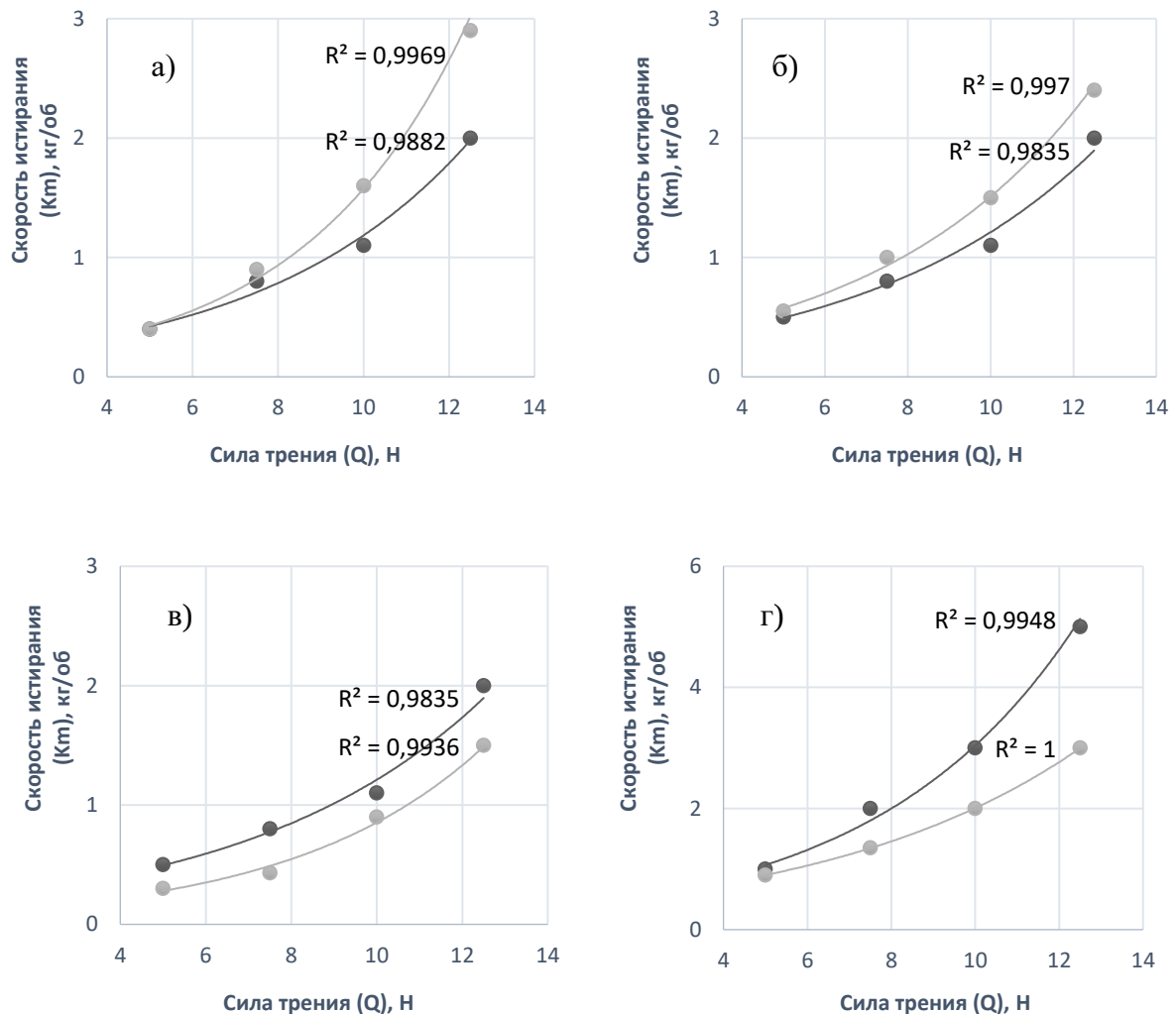


Рисунок 4.18 – Зависимость скорости истирания от силы трения для ТПУ 3290 (а), ТПУ 2037 (б), ТПУ 2105 (в) и Резины А-81 (г) до (1) и после (2) контакта с топливом ТС-1 и сушки

Из рисунков 4.16-4.18 видно, что зависимости K_t от Q для ТПУ всех марок и Резины А-81 после контакта с бензином Нормаль-80, дизельным топливом ЕВРО и топливом ТС-1 подчиняются экспоненциальным уравнениям, что обеспечивает получение модели (3.5). Значения параметров K_N , K и Q_{KP} до и после контакта с топливами с последующей сушкой до постоянной массы представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 Значения параметров K_N , K и Q_{KP} истирания ТПУ различных марок и Резины А-81 до и после контакта с автомобильным бензином, дизельным топливом и топливом ТС-1 с последующей сушкой до постоянной массы

Контакт с топливом	Полимерный материал	$K_N \times 10^8$, кг×(оборот) ⁻¹	K , Н ⁻¹	Q_{KP} , Н
Без топлива	ТПУ 3290	0,14	0,17	5,88
	ТПУ 2037	0,18	0,22	4,55
	ТПУ 2105	0,41	0,31	3,22
	Резина А-81	3,80	0,21	4,76
Бензин Нормаль-80	ТПУ 3290	0,12	0,18	5,6
	ТПУ 2037	0,16	0,21	4,76
	ТПУ 2105	0,36	0,30	3,33
	Резина А-81	3,40	0,20	5,0
Дизтопливо ЕВРО	ТПУ 3290	0,21	0,12	8,3
	ТПУ 2037	0,10	0,12	8,3
	ТПУ 2105	0,25	0,13	8,6
	Резина А-81	3,30	0,18	5,6
Топливо ТС-1	ТПУ 3290	0,120	0,27	5,6
	ТПУ 2037	0,120	0,22	5,6
	ТПУ 2105	0,110	0,18	5,8
	Резина А-81	3,15	0,20	5,2

Данные таблицы 4.6 позволяют оценить влияние контакта с различными топливами на истирание ТПУ различных марок и нитрильной резины в условиях эксплуатации рукавов и резервуаров. По сравнению с резиной истирание ТПУ всех марок характеризуется меньшими значениями параметра K_N и большими значениями параметра Q_{KP} , что свидетельствуют о значительно большем, по сравнению с резиной, сопротивлении истиранию, которое в данном случае оценивается обратной величиной уменьшения массы изделий или толщины в условиях складирования рукавов и резервуаров.

Кроме того, появляется возможность оценки влияния состава топлив на истирание ТПУ различных марок. Так, например, для ТПУ 3290 после контакта с автобензином и топливом ТС-1 наблюдается 15 % уменьшение параметра K_N , что обозначает возрастание сопротивления истиранию в условия складирования рукавов и резервуаров. В то же время контакт с дизельным топливом приводит к снижению сопротивления истиранию при прочих равных условиях.

Контакт ТПУ 2037 и 2105 с дизельным топливом и топливом ТС-1 значительно повышает сопротивление истиранию в условиях складирования, а контакт с автобензином практически не влияет на показатель истирания.

В целом, можно предположить, что менее сильное снижение прочности и сопротивления истиранию характерно для сегментированных эластомеров в том случае, когда пластификатор в меньшей степени разрушает домены жестких блоков.

Для Резины А-81 контакт с любым из исследуемых топлив приводит к повышению сопротивления истирания в условиях складирования.

Полученные значения параметра Q_{KP} показывают, что контакт полимерных материалов с бензином Нормаль-80 практически не повлиял на силу трения, после которой начинается резкое повышение истирания. Контакт с дизельным топливом ЕВРО повысил показатель критической силы трения, для всех исследуемых материалов и в большей степени – для ТПУ. Контакт с топливом ТС-1 повысил критическую силу трения для ТПУ 2037, ТПУ 2105 и Резины А-81 и практически не повлиял на ТПУ 3290.

Влияние количества оборотов абразива (времени истирания) и силы трения на уменьшение массы ТПУ 3290 при контакте с различными топливами до и после сушки до постоянной массы визуально представлено на рисунке 4.19. Зависимости получены при использовании ранее предложенных граничных значений продолжительности истирания и силы трения (раздел 3.1).

Видно, что влияние контакта ТПУ 3290 с топливом ТС-1 на уменьшение массы образцов в процессе истирания определяется составом топлива.

По сравнению с исходным образцом (рис.4.19 зависимость 1) контакт с топливом снижает сопротивление истиранию при силе трения больше 4 Н (рис.4.19 зависимость 2). Из полученных данных следует, что после контакта с топливом ТС-1 при максимальном числе оборотов, равном 80000 и силе трения 10 Н масса образцов на полосе истирания шириной 10 мм уменьшается на 1,5 г, что соответствует снижению толщины образцов на 1,3 мм, что по своей величине

приближается к толщине оболочки эластичных резервуаров, равной для стандартных изделий 1,5-2,0 мм.

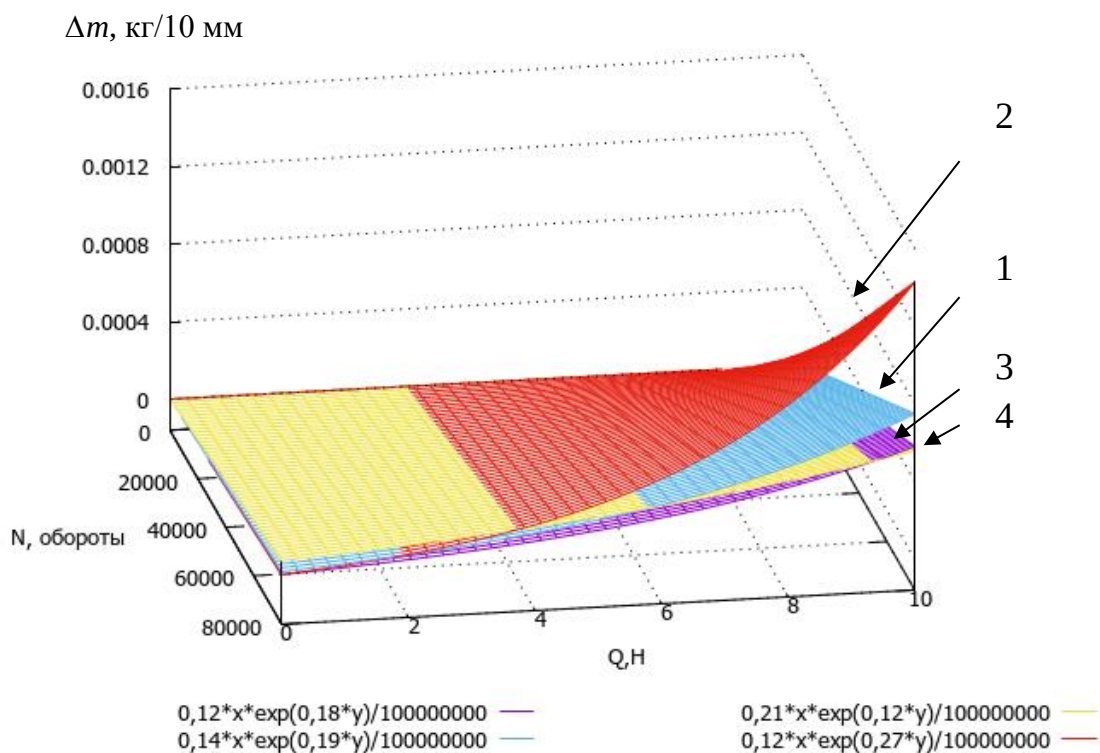


Рисунок 4.19 – Зависимости уменьшения массы от количества оборотов и силы трения для исходного ТПУ 3290 (1) и после его контакта с топливом ТС-1 (2), дизельным топливом ЕВРО (3) и автобензином Нормаль-80 (4)

Контакт с дизельным топливом ЕВРО приводит к большей, по сравнению с исходным образцом, потере массы образца при силе трения меньше 6 Н (рис.4.19 зависимость 2).

Контакт с бензином Нормаль-80 приводит к меньшей потере массы образцов при различных комбинациях количества оборотов и силе трения (рис.4.19 зависимость 4).

Влияние марки ТПУ на уменьшение массы при истирании после контакта с топливом ТС-1 и последующей сушки представлено на рисунке 4.20.

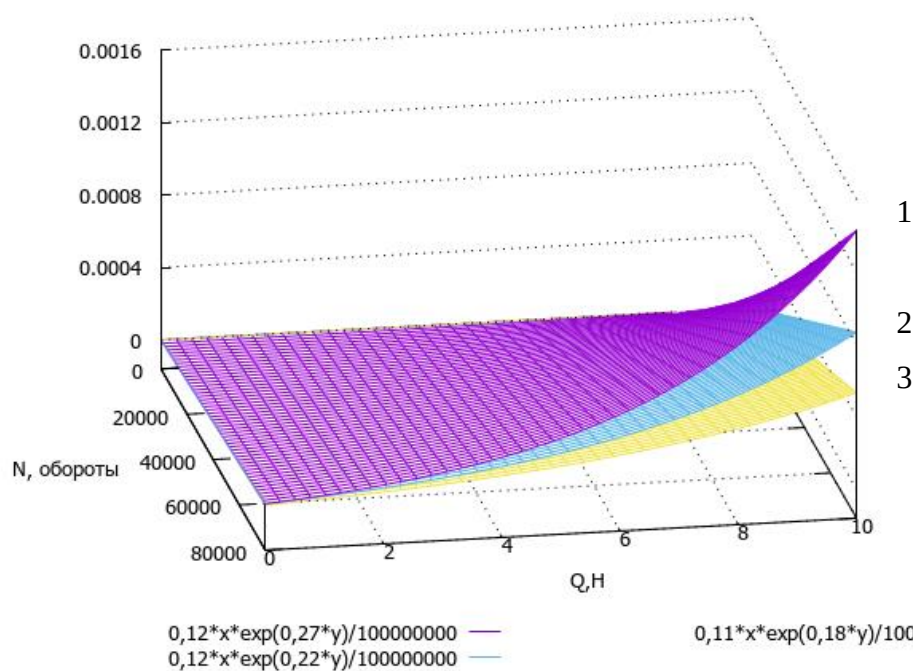
Δm , кг/10 мм


Рисунок 4.20 – Зависимости уменьшения массы образцов ТПУ 3290 (1), ТПУ 2037 (2) и ТПУ 2105 (3) от количества оборотов и силе трения после контакта и сушки с топливом ТС-1

Минимальная потеря массы при истирании образцов после контакта с топливом ТС-1 наблюдается для ТПУ 2105, а максимальное снижение массы – для ТПУ 3290. По критерию уменьшения массы образца в процессе истирания промежуточное положение занимает ТПУ 2037, для которого при максимальном числе оборотов абразива и максимальной силе трения в процессе истирания толщина снижается на 30-50 % в зависимости от толщины оболочки промышленного резервуара.

Возрастание сопротивления истиранию ТПУ 3290, 2037 и 2105 после выдержки в дизельном топливе может являться следствием пластифицирующего действия топлива, а также релаксационных процессов, происходящих при сорбции дизельного топлива в процессе хранения и его десорбции в процессе выдержки рукавов и резервуаров перед повторным заполнением. Различие между видами полимерных материалов определяется числом полярных групп,

пластифицирующим действием топлив на полимеры и эффектом дополнительной кристаллизации регулярно построенных участков цепи.

Формирование однородной структуры ТПУ после контакта с дизельным топливом приводит к равномерному распределению нагрузки на поверхности образцов и возрастанию износостойкости.

4.2 Влияние воздействия ультрафиолетового облучения на истирание полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов

Анализ литературных данных [106-110] показывает, что одним из основных факторов внешней среды, которые влияют на эксплуатацию резервуаров и напорных рукавов, является солнечное облучение. Полимерные материалы наиболее чувствительны к действию ультрафиолетовой части спектра, в результате воздействия которого происходит изменение структуры и твердости внешнего поверхностного слоя изделий.

Методика облучения образцов солнечным светом соответствовала требованиям стандарта ISO 4892-2:2013 [79]. Образцы полимерных материалов подвергались воздействию солнечного излучения с интенсивностью 550 Вт/м^2 в течение 42 суток при температуре 65°C и относительной влажности 80%, что соответствует ориентировочно 2 годам эксплуатации в районах с умеренно-континентальным климатом.

Проверку возможности применения разработанной методики для оценки влияния УФ-облучения на истирание ТПУ и резины выполняли согласно предложенной в Главе 3 последовательности обработки экспериментальных результатов. Зависимости Δm от N и K_m от Q для ТПУ 3290 и Резины А-81 после воздействия солнечного излучения представлены на рисунках 4.21 и 4.22 соответственно. Аналогичные зависимости для исследуемых материалов без воздействия УФ-облучения были представлены в главе 3.3.

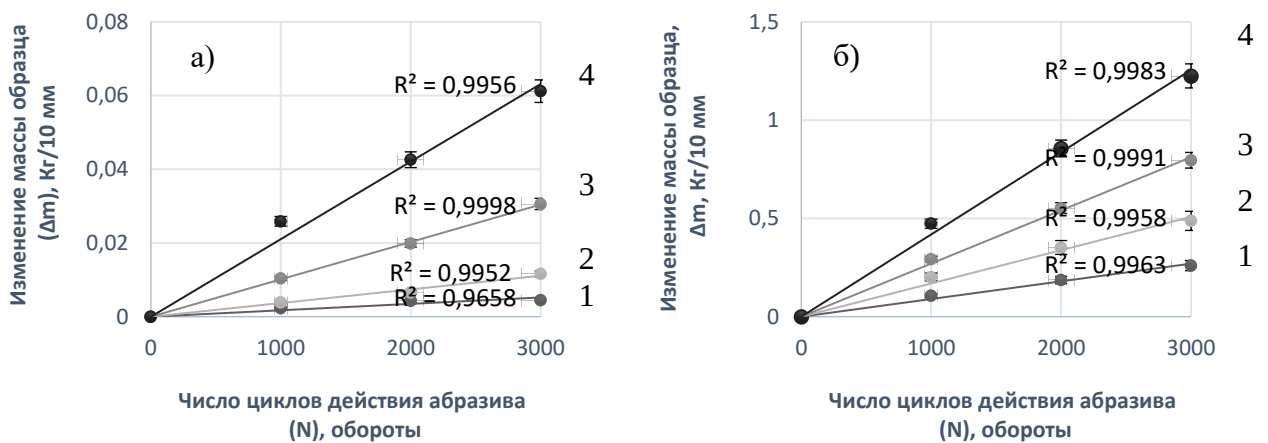


Рисунок 4.21 – Зависимости уменьшения массы ТПУ 3290 (а) и Резины А-81 (б) от количества оборотов абразива при силе трения 5,0 (1), 7,5 (2), 10,0 (3) и 12,5 (4) Н после воздействия солнечного излучения

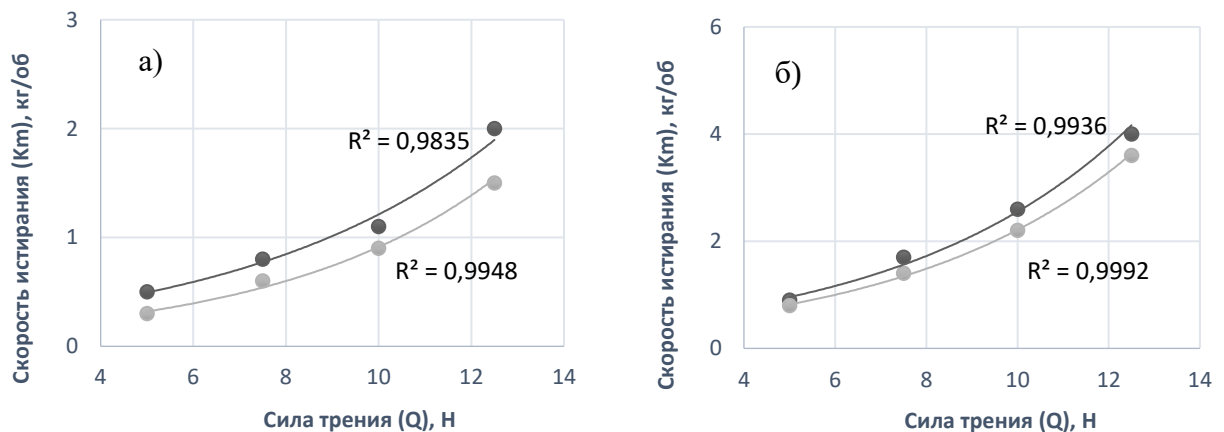


Рисунок 4.22 – Зависимости скорости истирания от силы трения до (1) и после (2) воздействия солнечного излучения ТПУ 3290 (а) и Резины А-81 (б)

Для ТПУ 3290 и резины после воздействия УФ зависимости Δm от N имеют линейный вид (рис. 4.21) и, соответственно, подчиняются уравнению (3.5), что согласно разработанной методике оценки истирания полимерных материалов обеспечивает расчет скорости истирания [111]. Вид зависимостей K_m от Q для ТПУ 3290 и резины после воздействия УФ-излучения имеют экспоненциальный вид (рис. 4.22) и подчиняются уравнению (3.7). Таким образом, разработанная методика оценки истирания полимерных материалов для мягких и эластичных резервуаров является приемлемой для оценки истирания ТПУ и резины после воздействия солнечного излучения.

Значения параметров процесса истирания ТПУ 3290 и нитрильной резины K_N , K и Q_{KP} до и после воздействия УФ-излучения представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Значение параметров истирания ТПУ 3290 и Резины А-81 до и после воздействия солнечного излучения

Полимерный материал	$K_N \times 10^8$, $\text{кг} \times (\text{оборот})^{-1}$	K , Н^{-1}	Q_{KP} , Н
ТПУ 3290	0,14	0,17	5,88
ТПУ 3290 *	0,09	0,31	3,20
Резина А-81	3,80	0,21	4,76
Резина А-81*	3,70	0,20	5,00

* - после действия УФ-излучения на полимерный материал

Из данных таблицы 4.7 следует, что непрерывное действие УФ-излучения на ТПУ 3290 в течение 1000 часов характеризуется уменьшением K_N при постоянном K и соответственно Q_{KP} . Для резины действие УФ-излучения за этот промежуток времени не приводит к изменению показателей K_N , K и Q_{KP} . Можно предварительно заключить, что, по сравнению с исходным ТПУ 3290, УФ-излучения повышает устойчивость Резины к истиранию при условии $Q \rightarrow 0$ или при действии минимальной силы трения [112].

Постоянные значения коэффициентов K_N и K (табл. 4.7) до и после воздействия УФ-излучения на резину свидетельствуют о том, что для резины солнечное облучение не оказывает влияние на уменьшение массы при истирании [113].

Влияние УФ-излучения на полимеры связано с воздействием двух факторов. Первый фактором является непосредственное поглощение полимером УФ-излучения, которое приводит к разрыву макромолекул и образованию активных радикалов, под действием которых происходит химическая сшивка [114]. Вторым фактором воздействия УФ-излучения является образование в атмосфере из кислорода воздуха озона, который вступает в меж- и внутримолекулярные реакции, что в первом случае приводит к непосредственной химической сшивке макромолекул, а во втором – к образованию радикалов с последующей сшивкой

[115]. Химическая сшивка макромолекул полимеров увеличивает твердость поверхностного слоя, глубина которого определяется главным образом диффузией озона в объем полимерного материала [116] и вызывает возрастание сопротивления истиранию.

Численное решение модели 3.7 при использовании полученных параметров процесса (табл. 4.7), обеспечивающее оценку истирания ТПУ 3290 и резины после воздействия УФ-излучения, представлено на рисунке 4.23.

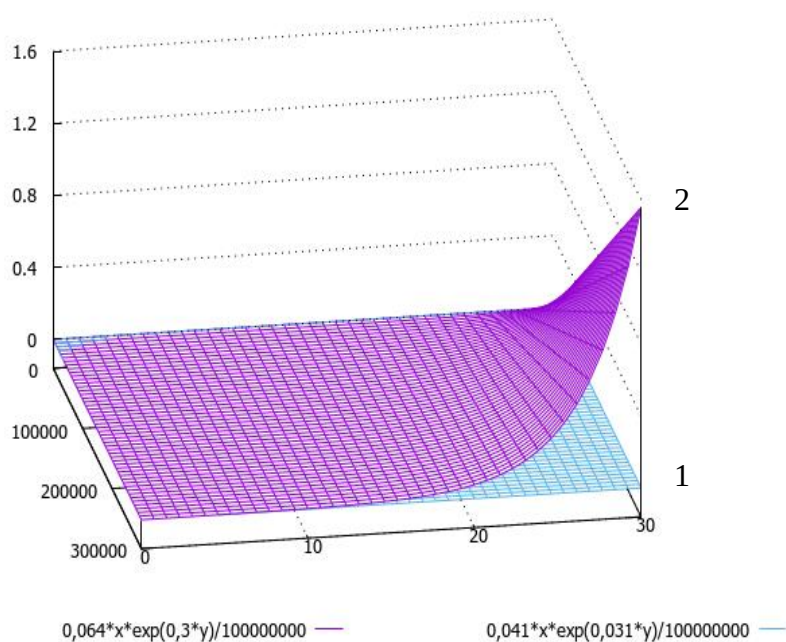


Рисунок 4.23 – Зависимости уменьшения массы образцов ТПУ 3290 (1) и Резины А-81 (2) от количества оборотов абразива и силы трения после действия УФ-излучения

Снижение критерия K_N и постоянное значение критерия K , которое наблюдается после облучения ТПУ, свидетельствует о том, что сшивка макромолекул полиуретана происходит в поверхностном слое материала небольшой толщины. Изменение структуры поверхностного слоя ТПУ после облучения характеризуется 1,5-кратным снижением критерия K_N относительно этого критерия для исходного материала (табл. 4.7). Такой результат свидетельствует о том, что облучение солнечным излучением в 1,5 раза снижает

потери массы оболочки резервуара на основе ТПУ 3290 при хранении. При эксплуатации резервуаров в условиях действия силы трения происходит быстрое разрушение облучаемого слоя, что характеризуется близкими показателями критериев K до и после воздействия солнечной радиации (табл. 4.4) и линейными зависимостями Δm от N .

Сравнение расчетных результатов оценки истирания ТПУ 3290 показывает, что главным критерием истирания полимерных материалов является критерий K_N , который определяет уменьшение массы образцов при истирании как при силе трения меньше, так и больше критической величины.

4.3 Влияние воздействия соляного тумана на истирание полимерных материалов для средств транспортирования и хранения нефтепродуктов

Практическое значение имеет прогнозирование истирания и обоснование параметров износа в условиях эксплуатации при заправке судов и кораблей на побережье или в морской воде, а также при хранении и перекачке нефтепродуктов вдоль морского побережья [117].

Воздействие соляного тумана на образцы ТПУ выполняли в соответствии с требованиями ГОСТ 30630.2.5-2013 [80]. Скорость выпадения конденсата составляет примерно 1-2 мл на 80 см². Концентрация соляного раствора по массе составляла $5 \pm 1\%$, pH соляного раствора от 6,5 до 7,2, влажность – 95%. Температура выдержки образцов в атмосфере соляного тумана составляла 35°C, время выдержки 168 часов.

Для проверки применимости предложенного подхода к моделированию истирания использованных в работе образцов ТПУ 3290, ТПУ 2105 и ТПУ 2037 после воздействия соляного тумана получены зависимости Δm от N , представленные на рисунке 4.24 [118].

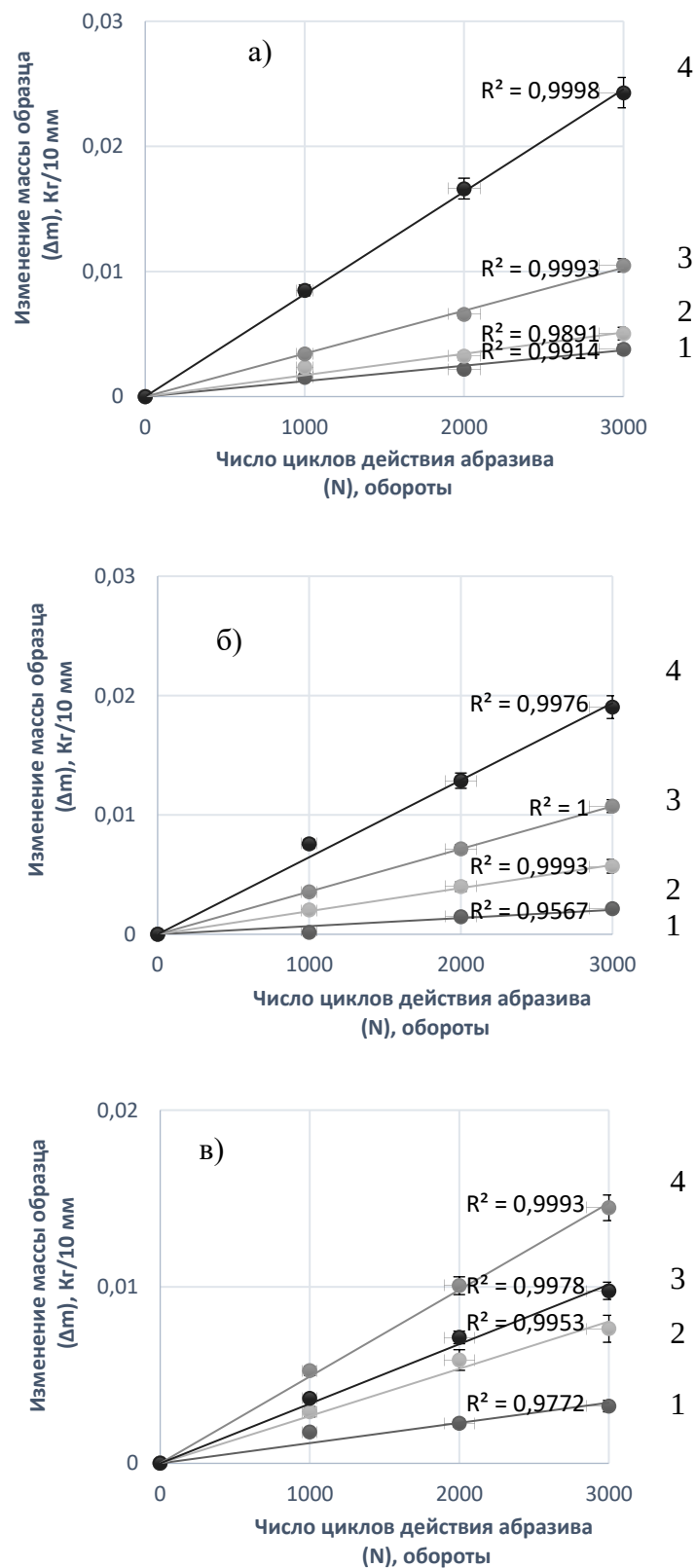


Рисунок 4.24 – Зависимости уменьшения массы образцов ТПУ 3290 (а), ТПУ 2037 (б) и ТПУ 2105 (в) от количества оборотов абразива при силе трения 5,0 (1), 7,5 (2), 10,0 (3) и 12,5 (4) Н после действия соляного тумана

Зависимости Δt от N для ТПУ после воздействия соляного тумана имеют линейный вид и со степенью корреляции не менее 0,95 и подчиняются уравнению (3.5) с возможностью расчета скорости износа, что является первым условием предложенного подхода к разработке модели прогнозирования кинетики истирания. Вторым обязательным условием является экспоненциальный вид зависимостей K_m от Q (рис.4.25).

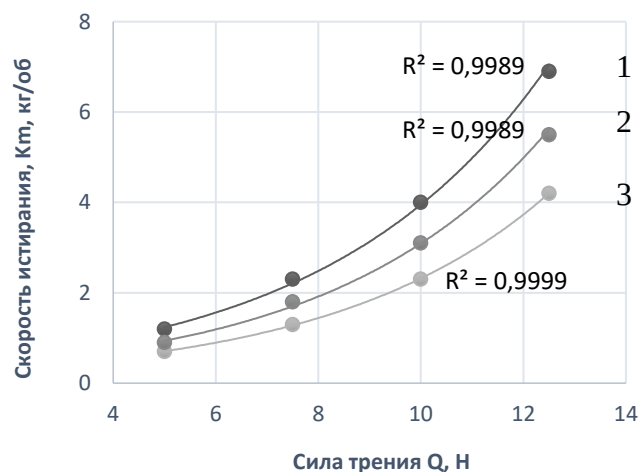


Рисунок 4.25 – Зависимости скорости истирания от силы трения для образцов ТПУ 3290 (1), ТПУ 2105 (2) и ТПУ 2037 (3) после воздействия соляного тумана

Как видно из рисунка 4.24 зависимости коэффициента K_m от Q для ТПУ различных марок после воздействия соляного тумана имеют экспоненциальный вид и со степенью корреляции не менее 0,95 описываются уравнением (3.7). Значения коэффициентов K_N , K и Q_{KP} для ТПУ 3290, 2037 и 2105 до и после воздействия соляного тумана представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Значение параметров истирания ТПУ 3290, ТПУ 2037 и 2105 до и после воздействия соляного тумана

Полимерный материал	$K_N \times 10^8$, кг×(оборот) ⁻¹	K , Н ⁻¹	Q_{KP} , Н
ТПУ 3290	0,14	0,17	5,88
ТПУ 3290*	0,16	0,18	5,55
ТПУ 2037	0,18	0,22	4,55
ТПУ 2037*	0,20	0,24	4,16
ТПУ 2105	0,41	0,31	3,22
ТПУ 2105*	0,44	0,18	3,33

Данные таблицы 4.8 показывают, что по сравнению с исходными ТПУ действие соляного тумана вызывает незначительное возрастание коэффициентов K_N и K , что свидетельствует об увеличении истирания ТПУ после действия соляного тумана. В большей степени увеличение коэффициента K_N наблюдается при действии на образец минимальной силы трения. В то же время Q_{KP} ТПУ различных марок до и после воздействия соляного тумана практически совпадают.

Графические решения зависимости уменьшения толщины ТПУ различных марок после воздействия соляного тумана от продолжительности действия и величины силы трения представлены на рисунке 4.26. Для наглядности зависимостей численное решение уравнения 3.7 выполнено исходя из максимального уменьшения толщины образцов до 20 мм, что приближается к толщине рукавов.

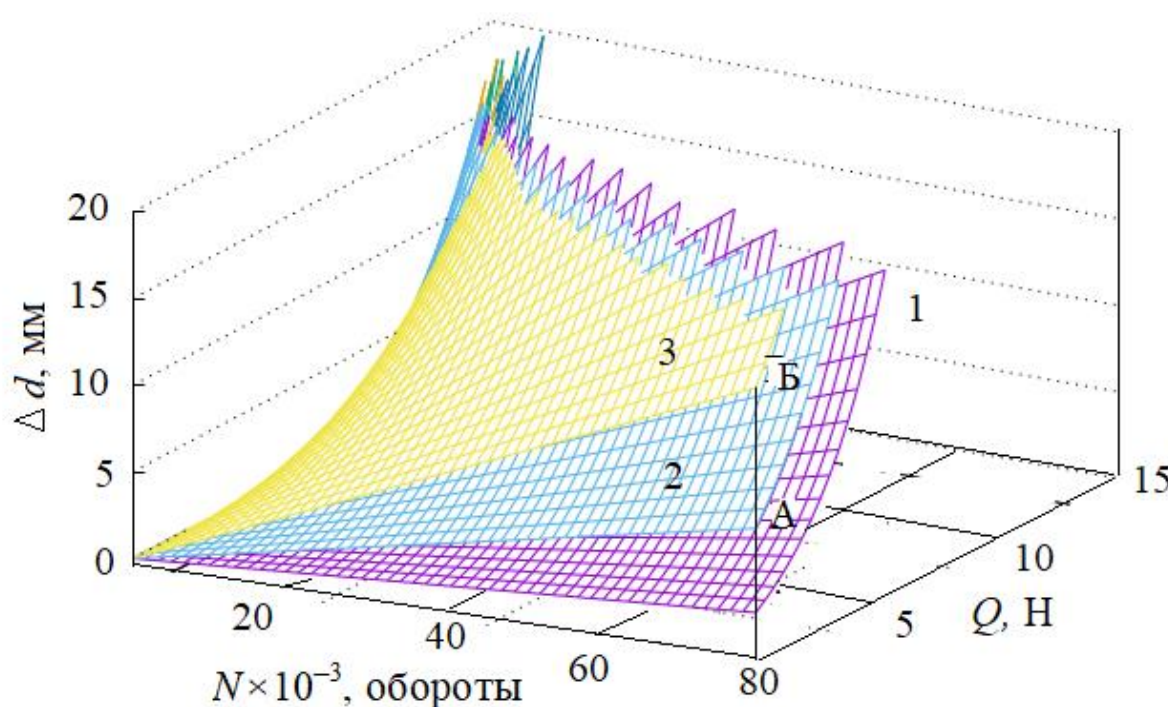


Рисунок 4.26 – Зависимости уменьшения толщины рукавов на основе ТПУ 3290 (1), ТПУ 2037 (2) и ТПУ 2105 (3) от продолжительности действия и величины силы трения

Уменьшение толщины ТПУ различных марок после воздействия соляного тумана зависит от комбинации показателей продолжительности действия и величины силы трения. При определенной комбинации этих параметров, которые на рисунке 4.26 обозначены линиями пересечения зависимостей 2 и 3 и зависимостей 1 и 2, показатель уменьшения толщины возрастает в ряду материалов на основе ТПУ 3290, ТПУ 2037 и ТПУ 2105. При дальнейшем возрастании показателей продолжительности действия и величины силы трения (на рисунке 4.26 невидимая часть зависимостей 1, 2 и 3) минимальное уменьшение толщины наблюдается для материала на основе ТПУ 2105.

Можно предположить, что следствием действия соляного тумана является гидролиз полиуретана при конденсации на поверхности образцов раствора хлорида натрия [119]. Толщина слоя ТПУ, в котором происходит деструкция полимера со снижением молекулярной массы, определяется скоростью диффузии раствора хлорида натрия в полимере. Низкая проницаемость исследуемых ТПУ по раствору хлорида натрия за время испытаний определяет изменение полимера в верхних слоях образца при сохранении свойств полимера в объеме [120].

Особенность диффузии раствора хлорида натрия в ТПУ 2105 объясняет вид зависимостей Δm от N для этого полимера. Согласно этим зависимостям в начальный момент действия абразива наблюдается значительное уменьшение массы образца, что является следствием удаления поверхностного слоя, с последующим снижением массы образца за равные промежутки времени действия абразива.

Таким образом, в Главе 4 рассмотрен характер взаимодействия рукавов из ТПУ и Резины с различными видами топлив, а также установлено влияние контакта с топливом на износ эластичных рукавов в процессе транспортировки и хранения нефтепродуктов.

Методом ИК спектроскопии исследовано изменение состава топлива после контакта с полимерными материалами, а также изменение состава оболочки рукавов. В результате сопоставительного анализа значимых отличий в ИК-спектрах проб топлива для реактивных двигателей исходного и после контакта с

материалами на основе ТПУ исследуемых марок в пределах точности метода инфракрасной спектроскопии не установлено.

Методом АСМ установлено, что рельеф поверхности рукавов под действием топлива меняется и становится более сглаженным как до истирания, так и после, что может быть связано с пластифицирующим действием топлива на полиуретан, либо с подрастворением низкомолекулярных примесей материала.

Определено изменение массы материалов на основе ТПУ и Резины после контакта с топливами при температуре 50 °С в течении 7 суток. Установлено, что при контакте ТПУ 3290 с автобензином Нормаль-80 происходит увеличение массы образца на 14,1 %, с топливом ТС-1 на 12,3 % и с дизельным топливом ЕВРО на 10,9 %. Разница в изменении массы между материалами может быть связана с различным содержанием в их составах низкомолекулярных веществ, а также с разницей в диффузионной проницаемости топлива, наибольшая величина которой характерна для авиационного бензина Нормаль-80.

С использованием разработанной методики обработки результатов истирания полимерных материалов получены параметры K_N и Q_{KP} , позволяющие оценить влияние контакта с различными топливами на истирание ТПУ различных марок и нитрильной резины в условиях эксплуатации рукавов и резервуаров. Установлено, что по сравнению с резиной истирание ТПУ всех марок характеризуется меньшими значениями параметра K_N и большими значениями параметра Q_{KP} , что свидетельствуют о значительно большем, по сравнению с резиной, сопротивлении истиранию.

Получены результаты, позволяющие оценить влияние состава топлив на истирание ТПУ различных марок. Установлено, что для ТПУ 3290 после контакта с автобензином и топливом ТС-1 наблюдается 15 % уменьшение параметра K_N , что обозначает возрастание сопротивления истиранию в условия складирования рукавов и резервуаров. В то же время контакт с дизельным топливом приводит к снижению сопротивления истиранию этого материала при прочих равных условиях.

Контакт ТПУ 2037 и 2105 с дизельным топливом и топливом ТС-1 значительно повышает сопротивление истиранию в условиях складирования, а контакт с автобензином практически не влияет на показатель истирания.

В целом, можно предположить, что менее сильное снижение прочности и сопротивления истиранию характерно для сегментированных эластомеров в том случае, когда пластификатор в меньшей степени разрушает домены жестких блоков.

Для Резины А-81 контакт с любым из исследуемых топлив приводит к повышению сопротивления истирания в условиях складирования.

Полученные значения параметра Q_{KP} показали, что контакт полимерных материалов с бензином Нормаль-80 практически не повлиял на силу трения, после которой начинается резкое повышение истирания. Контакт с дизельным топливом ЕВРО повысил показатель критической силы трения, для всех исследуемых материалов и в большей степени для ТПУ. Контакт с топливом ТС-1 повысил критическую силу трения для ТПУ 2037 и ТПУ 2105 и Резины А-81 и практически не повлиял на ТПУ 3290.

Минимальная потеря массы при истирании образцов после контакта с топливом ТС-1 наблюдается для ТПУ 2105, а максимальное снижение массы – для ТПУ 3290. По критерию уменьшения массы образца в процессе истирания промежуточное положение занимает ТПУ 2037, для которого при максимальном числе оборотов абразива и максимальной силе трения в процессе истирания, толщины снижается на 30-50 % в зависимости от толщины оболочки промышленного резервуара.

Возрастание сопротивления истиранию ТПУ 3290, 2037 и 2105 после выдержки в дизельном топливе может являться следствием пластифицирующего действия топлива, а также релаксационных процессов, происходящих при сорбции дизельного топлива в процессе хранения и его десорбции в процессе выдержки рукавов и резервуаров перед повторным заполнением.

Исследовано влияние на рукава из ТПУ УФ-излучения. Определено снижение критерия K_N и постоянное значение критерия K после облучения ТПУ,

которое свидетельствует о том, что сшивка макромолекул полиуретана происходит в поверхностном слое материала небольшой толщины. Изменение структуры поверхностного слоя ТПУ после облучения характеризуется 1,5 кратным снижением критерия K_N относительно исходного материала. Такой результат говорит о том, что облучение солнечным излучением в 1,5 раза снижает потери массы оболочки резервуара на основе ТПУ 3290 при хранении. При эксплуатации резервуаров в условиях действия силы трения происходит быстрое разрушение облучаемого слоя, что характеризуется близкими показателями критериев K до и после облучения и линейными зависимостями Δt от N .

Определено уменьшение толщины ТПУ различных марок при истирании после воздействия соляного тумана, которое зависит от комбинации показателей продолжительности действия и величины силы трения. Установлены комбинации этих параметров, при которых показатель уменьшения толщины возрастает в ряду материалов на основе ТПУ 3290, ТПУ 2037 и ТПУ 2105.

Предположено, что следствием действия соляного тумана является гидролиз полиуретана при конденсации на поверхности образцов раствора хлорида натрия. Толщина слоя ТПУ, в котором происходит деструкция полимера, определяется скоростью диффузии раствора хлорида натрия в полимере. Низкая проницаемость исследуемых ТПУ по раствору хлорида натрия за время испытаний определяет изменение полимера в верхних слоях образца при сохранении свойств полимера в объеме.

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛАСТИЧНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ И НАПОРНЫХ РУКАВОВ ПО КРИТЕРИЮ ИСТИРАНИЯ

В Главах 3 и 4 обосновано применение параметров K_N и K для оценки влияния вида полимера, условий эксплуатации и воздействия внешних факторов окружающей среды на уменьшения массы изделий при истирании средств хранения и транспортирования нефтепродуктов. Полученные значения K_N , K , и Q_{KP} представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1– Значения параметров K_N , K и Q_{KP} истирания ТПУ различных марок и Резины А-81 в различных условиях эксплуатации

Условие	Полимерный материал	$K_N \times 10^8$, кг×(оборот) ⁻¹	K , Н ⁻¹	Q_{KP} , Н
Исходный материал	ТПУ 3290	0,14	0,17	5,88
	ТПУ 2037	0,18	0,22	4,55
	ТПУ 2105	0,41	0,31	3,22
	Резина А-81	3,80	0,21	4,76
Контакт с Бензином Нормаль-80	ТПУ 3290	0,12	0,18	5,6
	ТПУ 2037	0,16	0,21	4,76
	ТПУ 2105	0,36	0,30	3,33
	Резина А-81	3,40	0,20	5,0
Контакт с Дизтопливом ЕВРО	ТПУ 3290	0,21	0,12	8,3
	ТПУ 2037	0,10	0,12	8,3
	ТПУ 2105	0,25	0,13	8,6
	Резина А-81	3,30	0,18	5,6
Контакт с Топливом ТС-1	ТПУ 3290	0,120	0,27	5,6
	ТПУ 2037	0,120	0,22	5,6
	ТПУ 2105	0,110	0,18	5,8
	Резина А-81	3,15	0,20	5,2
Воздействие УФ излучения	ТПУ 3290	0,09	0,31	3,2
	Резина А-81	3,70	0,2	5,0
Воздействие соляного тумана	ТПУ 3290	0,16	0,18	5,55
	ТПУ 2037	0,20	0,24	4,16
	ТПУ 2105	0,44	0,18	3,33
	Резина А-81	3,90	0,21	4,76

Согласно модели (3.7) при условии $Q > Q_{кр}$ уменьшение массы при истирании изделий зависит от комбинации параметров K_N и K , что ограничивает возможность количественной оценки эффективности применения полимерных материалов при производстве изделий.

Ограничение применения коэффициентов K_N и K для количественной оценки истирания при различной силе трения связано с различными значениями предложенных параметров, которые зависят не только от силы трения, но и от природы полимеров, условий эксплуатации изделий и действия окружающей среды.

При условии $Q \rightarrow 0$ или в условиях манипулирования незаполненными рукавами или резервуарами влияние состава, условий эксплуатации и факторов окружающей среды на истирание оболочки изделий можно оценить по значениям критерия K_N . В условиях $Q \rightarrow 0$ в модели (3.7) уменьшение массы не зависит от коэффициента K и модель становится однофакторной, что определяет количественную оценку истирания методом сравнения значений параметра K_N .

В условиях зависимости уменьшения массы при истирании рукавов и резервуаров от параметров K_N и K эффективным способом количественной оценки зависимости истирания от природы полимерных материалов, условий эксплуатации и факторов окружающей среды является сравнение между собой значений критерия уменьшения массы изделий, который, согласно модели (3.7), одновременно зависит от коэффициентов K_N и K .

Сравнение показателей уменьшения массы при истирании оболочек резервуаров и рукавов, изготовленных из полимерных материалов различной химической природы, в заданных условиях эксплуатации достигается подстановкой в модель (3.7) постоянных значений количества оборотов абразива (N , оборот) и силы трения (Q , Н). При постоянных значениях N и Q уменьшение массы в процессе истирания различных полимерных материалов при условии $Q > 0$, согласно модели (3.7), определяется только комбинацией коэффициентов K_N и K .

При использовании модели (3.7) выполнен расчет уменьшения массы ТПУ и резины при силе трения меньше и больше критической величины – 2 и 10 Н соответственно.

Эффективность применения полимерных материалов при производстве средств хранения и транспортирования горючего оценивали отношением уменьшения массы исходного ТПУ 3290 (Δm_{3290}) к ТПУ различных марок и резины (Δm_i , где i – соответствует номеру марки ТПУ или для резины индексу «РЗН» до и после контакта с различными топливами, воздействия солнечной радиации и соляного тумана).

$$\frac{\Delta m_{3290}}{\Delta m_i} > 1, \text{ (5.1 а); } \quad \frac{\Delta m_{3290}}{\Delta m_i} = 1, \text{ (5.1 б); } \quad \frac{\Delta m_{3290}}{\Delta m_i} < 1, \text{ (5.1 в)}$$

Отношение $(\Delta m_{3290})/(\Delta m_i)$ больше единицы показывает, что уменьшение массы ТПУ 3290 в процессе истирания превышает уменьшение массы ТПУ других марок и резины. Равные значения отношений $(\Delta m_{3290})/(\Delta m_i)$ соответствуют одинаковому уменьшению массы полимерных материалов и ТПУ 3290. При отношении $(\Delta m_{3290})/(\Delta m_i)$ меньше единицы уменьшение массы полимерного материала превосходит уменьшение массы ТПУ 3290.

Влияние марочного состава ТПУ и Резины А-81 на уменьшение массы при истирании после 1000 оборотов, а также отношение показателей уменьшения массы полимерных материалов представлены в таблице 5.2. Представленные данные отражают эффективность применения полимерных материалов при первом заполнении новых рукавов и резервуаров, эксплуатация незаполненных рукавов или резервуаров или использование средств хранения и транспортирования нефтепродуктов в условиях, в которых не учитывается действие контакта с топливом и факторов окружающей среды на истирание оболочки.

Таблица 5.2– Показатели уменьшения массы ТПУ различных марок и резины. Отношение показателей уменьшения массы различных полимерных материалов к показателю уменьшения массы ТПУ 3290

Полимерный материал	Уменьшение массы образцов, кг/10 мм, ($\Delta m \times 10^5$) при силе трения и числе оборотов (времени истирания 16,7 мин и 1,2 суток) равных:		Отношение (Δm_{3290})/(Δm_i) при силе трения и числе оборотов	
	2 Н	10 Н	2 Н	10 Н
ТПУ 3290	0,20	0,77	1,00	1,0
ТПУ 2037	0,28	1,62	0,70	0,47
ТПУ 2105	0,76	9,10	0,26	0,08
Резина А-81	5,71	30,6	0,03	0,02

Полученные данные свидетельствуют о том, что в равных условиях манипулирования незаполненными новыми резервуарами и в условиях их первого использования для хранения топлив по параметру уменьшения массы оболочки, эластичные резервуары на основе ТПУ различных марок существенно превосходят эластичные резервуары на основе смеси каучуков. Для производства эластичных резервуаров наиболее целесообразным является применение ТПУ 3290, преимущество использования которого в значительной степени проявляется при условии $Q > Q_{кр}$ или в условиях эксплуатации заполненных новых резервуаров. При условии эксплуатации $Q \rightarrow 0$ потеря массы ТПУ 3290 превосходит потерю массы ТПУ 2105. Однако при эксплуатации заполненных резервуаров истирание ТПУ 2105 и ТПУ 2037 превосходит истирание ТПУ 3290 (табл.5.2).

Заключительная оценка эффективности применения ТПУ определенного марочного состава для производства эластичных резервуаров требует сравнения их истирания в условиях контакта с топливами и после воздействия различных факторов окружающей среды. При использовании модели (3.7) выполнен расчет уменьшения массы ТПУ 3290 и резины при силе трения меньше и больше критической величины. Результаты расчета уменьшения массы оболочки средств хранения и транспортирования горючего представлены в таблице 5.3 и 5.4.

Таблица 5.3– Показатели уменьшения массы различных марок ТПУ и резины А-81 после контакта с бензином Нормаль-80, дизельным топливом и топливом ТС-1 с последующей сушкой до постоянной массы. Отношение показателей уменьшения массы различных полимерных материалов к показателю уменьшения массы исходного ТПУ 3290

Топливо	Полимерный материал	Уменьшение массы, кг/10 мм, $(\Delta m \times 10^5)$ при силе трения равной:		Отношение $(\Delta m_{3290})/(\Delta m_i)$ при силе трения:	
		2 Н	10 Н	2 Н	10 Н
Без топлива	ТПУ 3290	0,20	0,77	1,00	1,0
	ТПУ 2037	0,28	1,62	0,70	0,47
	ТПУ 2105	0,76	9,10	0,26	0,08
	Резина А-81	5,71	30,6	0,03	0,02
Бензин Нормаль-80	ТПУ 3290	0,17	0,73	1	1
	ТПУ 2037	0,24	1,3	0,70	0,56
	ТПУ 2105	0,66	7,2	0,26	0,1
	Резина А-81	5,07	25,12	0,03	0,03
Дизтопливо ЕВРО	ТПУ 3290	0,27	0,70	1	1
	ТПУ 2037	0,13	0,33	2,1	2,1
	ТПУ 2105	0,32	0,92	0,82	0,76
	Резина А-81	4,73	19,96	0,06	0,04
Топливо ТС-1	ТПУ 3290	0,21	1,78	1	1
	ТПУ 2037	0,19	1,01	1,11	1,65
	ТПУ 2105	0,16	0,67	1,31	2,68
	Резина А-81	4,70	23,28	0,04	0,08

Результаты оценки представленных полимерных материалов по параметру уменьшения массы образцов при истирании до и после контакта с различными топливами (табл. 5.3) говорят о том, что среди представленных образцов, ТПУ 3290 обладает лучшим сопротивлением к истиранию в исходном состоянии, при контакте с бензином Нормаль-80 и дизельным топливом ЕВРО, но после контакта с топливом ТС-1 ТПУ 2037 и 2105 приобретают более высокое сопротивление к истиранию чем ТПУ 3290. Резина обладает более низким сопротивлением к истиранию чем ТПУ.

Расчет уменьшения массы ТПУ и резины до и после воздействия УФ-излучения и соляного тумана с отношением к ТПУ 3290 представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4– Расчет уменьшения массы ТПУ 3290 и резины до и после воздействия УФ-излучения и соляного тумана

Условие	Полимерный материал	Уменьшение массы, кг/10 мм, ($\Delta m \times 10^5$) при силе трения равной:		Отношение (Δm_{3290})/(Δm_i) при силе трения:	
		2 Н	10 Н	2 Н	10 Н
Исходный материал	ТПУ 3290	0,20	0,77	1,00	1,0
	ТПУ 2037	0,28	1,62	0,70	0,47
	ТПУ 2105	0,76	9,10	0,26	0,08
	Резина А-81	5,71	30,6	0,03	0,02
Воздействие УФ-излучения	ТПУ 3290	0,35	4,21	1	1
	Резина А-81	5,52	27,34	0,064	0,154
Воздействие соляного тумана	ТПУ 3290	0,23	0,97	1	1
	ТПУ 2037	0,32	2,21	0,71	0,44
	ТПУ 2105	0,81	10,66	0,56	0,36
	Резина А-81	5,92	31,21	0,03	0,02

Различные значения коэффициентов K_N и K для ТПУ 3290 и резины ограничивают применение модели (3.7) для оценки влияния соотношения между параметрами N и Q на истирание. Однозначно можно утверждать, что при условии $Q \rightarrow 0$, ТПУ более устойчив к истиранию, чем резина. При исключении из модели (3.7) одной переменной, такой как Q , устойчивость ТПУ 3290 и резины к истиранию в условиях хранения можно оценить по отношению K_N резины и ТПУ, увеличение которого соответствует более высокой устойчивости к истиранию. До облучения отношение K_N резины и ТПУ составляет 500, после облучения возрастает до 600.

Эффективность применения полимерных материалов по критерию истирания оценивали отношением уменьшения массы образца резины (Δm_{PZH} , кг) к уменьшению массы исходного образца ТПУ 3290 ($\Delta m_{ТПУ}$, кг) (табл.5.3).

Возрастание отношения $(\Delta m_{P3H})/(\Delta m_{ТПУ})$ характеризует повышение устойчивости ТПУ 3290 к истиранию по сравнению с устойчивостью резины.

По сравнению с резиной эффективность применения ТПУ 3290 наиболее заметна при условии $Q < Q_{KP}$, что особенно очевидно после действия солнечного излучения. По сравнению с резиной при условии $Q > Q_{KP}$ устойчивость ТПУ 3290 к истиранию снижается и практически не зависит от воздействия солнечного излучения. Однако даже при условии $Q > Q_{KP}$ устойчивость ТПУ 3290 к истиранию в 23-29 раз превышает устойчивости резины.

Следует отметить, что солнечное облучение увеличивает устойчивость ТПУ 3290 к истиранию не только при условии $Q \rightarrow 0$, как это следует из сравнения значений критерия K_N , но и при выполнении условия $Q > Q_{KP}$, что следует из результатов расчета показателей уменьшения массы образцов до и после воздействия солнечного излучения при силе трения 10 Н. Таким образом можно заключить, что при силе трения 10 Н на полосу истирания 10 мм уменьшение массы определяется критерием K_N .

Различное влияние солнечного излучения на истирание ТПУ 3290 и резины, которое оценивали по показателям параметров K_N и K , определяется химической природой полимеров и составом материалов. Сажа в поверхностном слое резины поглощает значительную часть ультрафиолетовой части спектра солнечного излучения [113], которое, в основном, определяет сшивку макромолекул эластомера [114]. В то время как для ТПУ 3290, состав которого не содержит техуглерод (образец желтого цвета) или другие продукты неполного сгорания или термического разложения углеводов, процесс сшивки макромолекул при облучении реализуется. Выполненный расчет уменьшения массы образцов после облучения при достаточно большом числе оборотов абразива и значительной силе трения показывает, что сшивка макромолекул ТПУ 3290 происходит на значительную толщину оболочки эластичных резервуаров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально установлено, что применение стандартного подхода к оценке истирания материалов по показателю уменьшения массы Δm на единицу затраченной работы (U , кг/Дж) не позволяет установить зависимость этого показателя одновременно от двух переменных – числа оборотов абразива и силы трения и учитывать реальные условия эксплуатации готовых изделий.

2. Впервые предложен алгоритм обработки экспериментальных данных на истирание эластичных материалов на приборе Табера, включающий в себя следующую последовательность: установление линейной зависимости уменьшения массы образца от числа циклов действия абразива при постоянной силе трения и расчет скорости истирания; установление экспоненциальной зависимости скорости истирания от силы трения; определение коэффициентов для прогнозирования истирания полимерных материалов в различных условиях эксплуатации.

3. Разработана эмпирическая регрессионная модель для прогнозирования уменьшения массы (толщины) материалов на основе ТПУ, ПВХ и нитрильной резины от переменной силы трения (Q) и продолжительности времени истирания (N).

4. Предложено использование в качестве критериев оценки истирания коэффициента K_N , который отражает потерю массы образца при одном обороте (ед. времени) и при силе трения, которая стремится к нулю, что соответствует истиранию не заполненного рукава или резервуара, и коэффициента K , который характеризует зависимость уменьшения массы изделия только от величины силы трения. Определена критическая сила трения $Q_{кр}$, больше которой истирание зависит от комбинации двух факторов.

5. Определены граничные условия произведения $K \times Q$. Установлено, что при $K \times Q < 0$ на истирание материала влияет только количества оборотов абразива; произведение $K \times Q = 1$ соответствует критическому значению величины силы трения $Q_{кр}$; при $K \times Q > 1$ на истирание материала влияет два фактора – сила трения и продолжительность процесса.

6. Установлено, что разработанная математическая модель является универсальной и может быть использована для испытания на истирание изделий на основе ТПУ разных марок 3290, 2037 и 2105, пластифицированного ПВХ и бензостойкой резины, отличающихся по показателям твердости, эластичности, набухания в топливе и морозостойкости; а также позволяет оценить истирание изделий при контакте с поверхностями различной твердости, после воздействия УФ-излучения, соляного тумана и нефтепродуктов.

6. Проанализирована морфология поверхностного слоя и его видоизменения в процессе истирания для промышленных образцов топливных резервуаров на основе трех марок ТПУ и маслостойкой резины. Установлено, что в результате истирания при одинаковых условиях, относительно гладкая исходная поверхность всех образцов претерпевает абразивный износ, выраженный в появлении полос пропахивания, что говорит о преобладании механизма резания, типичного для особо твердых материалов. Минимальное число дефектов характерно для образцов на основе ТПУ 3290, максимальное - для рукавов на основе резины.

7. Методом ИК-спектроскопии с использованием библиотеки спектров определен химический состав образцов ТПУ различных марок. Установлено, что все они представляют собой полиуретаны на основе полиуретан-мочевины, политетраметиленоксида и 4,4 метилendiфинилдиизоцианата. Предложена взаимосвязь объемного износа с химическим составом и твердостью материала с позиций теоретических данных, согласно которым при средних значениях твердости материалов 50-85 ед. износостойкость лучше выражена для полиуретанмочевин на основе сложного, а при твердости более 85 ед. (все исследованные образцы) на основе простых олигоэфиров.

8. Проанализирован характер взаимодействия рукавов из ТПУ и Резины с бензином Нормаль-80, дизельным топливом ЕВРО и топливом для реактивных двигателей ТС-1. В результате сопоставительного анализа ИК спектров топлива после контакта с полимерными материалами, а также ИК спектров оболочки

рукавов значимых отличий не установлено, что свидетельствует о их высокой химической стабильности.

9. Получены результаты, позволяющие качественно и количественно оценить влияние состава топлив на истирание ТПУ различных марок и резины: после контакта с бензином Нормаль-80 максимальное сопротивление истиранию имеет ТПУ 3290; после контакта с дизельным топливом ЕВРО - ТПУ 2037; после контакта с авиационным керосином ТС-1 – ТПУ 2105; для нитрильной резины контакт с дизельным топливом ЕВРО, автобензином и топливом ТС-1 повышает сопротивление истиранию.

10. Установлено, что воздействие ультрафиолетового излучения увеличивает сопротивление истиранию ТПУ 3290 на 55% в условиях эксплуатации незаполненных рукавов и резервуаров или при их хранении, а изменение сопротивления истиранию резиновых изделий практически не происходит. Воздействие соляного тумана на образцы ТПУ всех марок приводит к незначительному увеличению скорости их истирания (для ТПУ 3290 на 14 %, для ТПУ 2037 на 10 % и для ТПУ 2105 на 7 %) и уменьшению критической силы трения (для ТПУ 3290 на 6 %, для ТПУ 2037 на 9 % и для ТПУ 2105 на 3 %).

12. По совокупности проведенных исследований, с учетом граничных условий математической модели, сформулированы рекомендации по использованию эластичных резервуаров и рукавов на основе полимеров различной химической природы при контакте с различными топливами в условиях дополнительного воздействия факторов окружающей среды. Получены свидетельства государственной регистрации программ для ЭВМ, позволяющие прогнозировать эксплуатацию средств хранения и транспортирования нефтепродуктов в по показателю истирания.

13. Проведена апробация результатов работы на предприятиях ООО «Балтифлекс» и ООО НПФ «Политехника», подтверждённая актами внедрения. Показано, что изделия на основе ТПУ 3290 являются универсальными, изделия на основе ТПУ 2037 предпочтительны для применения в контакте с дизельным топливом, изделия на основе ТПУ 2105 в контакте с топливом ТС-1.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Корнев, В.А. Напорно-всасывающие рукава для перекачивания нефтепродуктов / В.А. Корнев, Ю.Н. Рыбаков // Инновационные подходы в современной науке. Сборник статей по материалам III международной научно-практической конференции. - 2017. - С. 49-53.
- 2 Левинин, С.В. Мягкие резервуары для хранения и транспортирования нефтепродуктов.: тематический обзор / С.В. Левинин. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1993. - 76 с.
- 3 Рыбаков, Ю.Н. Способы и технологии создания нового поколения средств хранения и транспортирования горючего / Ю.Н. Рыбаков, С.Н. Волгин // Химия и технология топлив и масел. - М. - 2020. - № 6 (622). - С. 28-34.
- 4 ГОСТ 18698-79. Рукава резиновые напорные с текстильным каркасом. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2005. - 16 с.
- 5 ГОСТ 10362-76. Рукава резиновые напорные с нитяным усилением, неармированные. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. - 19 с.
- 6 DIN EN 12115-2011. Рукава и рукава в сборе резиновые и пластмассовые для жидких и газообразных химикатов. Технические условия. – 2011. - 64 с.
- 7 Корнев, В.А. Современные технические средства нефтепродуктообеспечения из полимерных материалов / В.А. Корнев, Ю.Н. Рыбаков // Вопросы современной науки: коллект. науч. монография. Том 2 [под ред. Н.Р. Красовской]. - М.: Издательство «Интернаука», 2015. - С. 29-47.
- 8 ГОСТ 25452-90. Рукава резиновые высокого давления с металлическими навивками неармированные. Технические условия. - М.: Издательство стандартов, 1990 - 19 с.
- 9 Дом-Инвест [Электронный ресурс] Каталог рукавов всасывающих URL: <https://di01.ru/product/rukav-vsasyvayushchiy-d100-l4m-c-grv-4-dyuuma> (дата обращения 24.09.23).
- 10 ГОСТ 5398-76. Рукава резиновые напорно-всасывающие с текстильным каркасом неармированные. Технические условия. - М.: Стандартинформ, - 2005. -

17 с.

11 ТУ 38-105373. Рукава маслобензостойкие напорно-всасывающие антистатические. Технические условия. - М.: Издательство стандартов, 1991. -8 с.

12 Мамедов, Ш.М. Бутадиен-нитрильные каучуки и резины на их основе / Ш.М. Мамедов, Ф.М. Ядреев, Э.М. Ривин. - Баку: Элм, - 1991. - 204 с.

13 Ривин, Э.М. Производство и применение бутадиен- нитрильных каучуков за рубежом / Э.М. Ривин, А.Г. Страж, В.И. Львов. - М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1968. – 56 с.

14 Ривин, Э.М. Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства / Э.М. Ривин Э.М., В.В. Моисеев, Б.А. Кузнецова - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. - 68 с.

15 Сазыкин, В.В. Особенности получения бутадиен-нитрильных каучуков / В.В. Сазыкин. // Каучук и резина. - 2002. - № 2. - С. 31-36.

16 Лысова, Г.А. Первая всероссийская конференция по каучуку и резине. Тезисы докладов / Г.А. Лысова, Ю.Л. Морозов, С.В. Резниченко. - М.: - 2002. - С. 121.

17 Грибачева, Е.М. Производство синтетического каучука в США / Е.М. Грибачева, Т.С. Волкова. - М: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. - 58 с.

18 Девирц, Э.Я. Новые типы бутадиен-нитрильных каучуков: Сер. Производство резинотехнических и асбестотехнических изделий / Э.Я. Девирц. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. - 56 с.

19 Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. - М.: НППА «Истек», 2005. - 504 с.

20 Осошник, И.А. Производство резиновых технических изделий: Учебное пособие /И.А. Осошник, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманов. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. - 972 с.

21 Нестерова, Л.А. Свойства и особенности переработки бутадиен-нитрильных каучуков, полученных с различными эмульгаторами: дис... канд. Техн. Наук: 05.17.06/ Нестерова Людмила Алексеевна. - М., 2004 – 186 с.

22 Пучков, А.Ф. БКПИЦ-ДБС - модификатор, проверенный временем / А.Ф. Пучков // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии. Доклады XXVI научно-практической конференции. - Москва, 2021. – С. 90-91.

23 Шашок, Ж.С. Основы рецептуростроения эластомерных композиций / Ж.С. Шашок, А.В. Касперович, Е.П. Усс. – Минск.: Белорусский государственный технологический университет. - 2013 – 99 с.

24 Шаравара, А.М. ПВХ-композиции и их применение / А.М, Шаравара, И.А. Христофорова. – Екатеринбург: Международный научно-исследовательский журнал, - 2019. – С. 84-86.

25 Лельчук, Ш. Л. Совместимость, летучесть пластификаторов и общие выводы / Ш.Л. Лельчук, В.И. Седлис. - ЖПХ - 1958, т. 31, - 887 с..

26 Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. М.: Химия. 1991. 260 с.

27 Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, Ю.С. Носовский, В.И. Кирилович. - М.: - Химия, - 1982. - 200 с.

28 Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов: пер. с англ. / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470 с.

29 Павлов, Е.В. Обеспечение показателей качества рукавных резинотехнических изделий / Е.В. Павлов, М.Е. Леснякова. - Курск.: Юго-Западный государственный университет, - 2022. – 148-153 с.

30 ТУ 22.21-29-004-98251521-2018. Шланги напорные, армированные синтетическими нитями, 2018. – 24 с.

31 Лабок В.Г., Серовская О.И., Енговатов А.А. Полимерная композиция фрикционного назначения. Авторское свидетельство SU 1432075 A1, 23.10.1988. Заявка № 4002485 от 27.12.1985.

32 shlangenz.ru [Электронный ресурс] Каталог производителя рукавов URL: <https://shlangenz.ru/catalogue/ploskosvorachivaemye-rukava/shlangenz-ploskosvorachivaemye-rukava-flexilz-dlya-gok> (дата обращения 24.09.23)

33 Рыбаков, Ю.Н. Технология изготовления напорных плоскостворачиваемых рукавов для горючего с использованием

модифицированных полимерных материалов / Ю.Н. Рыбаков, С.Н. Волгин // Технологии нефти и газа. - М.: - 2021. - № 2 (133). – С. 55-60.

34 Малинин, Л.Н. Применение термопластичного полиуретана в шланговых приемных устройствах / Л.Н. Малинин // Пластические массы, - 1985, - 9. - С. 56-57.

35 Маркин, В.А. Технология создания топливостойких напорных плоскостворачиваемых рукавов для полевых магистральных трубопроводов / В.А. Маркин, С.Н. Волгин, Ю.Н. Рыбаков // Трубопроводный транспорт: теория и практика. - М.: - 2021. - № 1 (77). - С. 45-49.

36 Рыбаков, Ю.Н. Эластичные резервуары для нефтепродуктов / Ю.Н. Рыбаков, Н.С. Ванчугов // РИСК: Ресурсы, Информация, Снабжение, Конкуренция. - Н.: 2011. - № 4. – С. 114-116.

37 Овчинин, Д.И. Передвижные резервуары и тара для хранения и транспортирования нефтепродуктов. Тематический обзор / Д.И. Овчинин. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1981. 68 с.

38 Левинин С.В. Мягкие резервуары для хранения и транспортирования нефтепродуктов. Тематический обзор / С.В. Левинин. - М.: ЦНИИТЭнефтехим. - 1993. - 76 с.

39 Магула, В.Э. Судовые мягкие ёмкости /В.Э. Магула. Л.: Судостроение. - 1979. - 163 с.

40 Михеев, Ю.М. Резинотканевые резервуары / Ю.М. Михеев. М.: ЦНИИТЭнефтехим. - 1977. - с.20.

41 Рыбаков, Ю.Н. Перспективы развития технических средств обеспечения горючим ведущих зарубежных армий / Ю.Н. Рыбаков, С.Н. Волгин, Р.И. Кюннап. – М.: ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России, - 2023. -128 с.

42 Staunett, V. Structure and Properties of Polymer Films / V. Staunett, H.B. Hopfeuber, I.L. Willims // N.Y. -London, - 1973. - 336 p.

43 Osterman, E.T. Collapsible tanks solve pipeline logistic problems / E.T. Osterman. - World Const., - 1981, - 34 №9, - P. 69-74.

- 44 Манин, В.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации / В.Н. Манин, А.Н. Громов. - М.: Химия. - 1980. - 248 с.
- 45 Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. - М.: Химия. - 1974. - 269 с.
- 46 Малкин, А.Я. Диффузия и вязкость полимеров: Методы измерения / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. - М.: Химия. – 1979. - 144 с.
- 47 Скотт, Дж.Р. Физические испытания каучука и резины / Дж.Р. Скотт. - М.: Химия. - 1968. – 316 с.
- 48 Гральманн, В. Испытания пластмасс / В. Гральманн, С. Зайдлер. - СПб.: Профессия. - 2010. - 720 с.
- 49 Бартенев, Г. М. Физика и механика полимеров / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев. М.: Высшая школа, - 1983. – 231 с.
- 50 Корнев, В.А. Композиционные полимерные материалы для технических средств нефтепродуктообеспечения / В.А. Корнев, Ю.Н. Рыбаков // European Research. - 2015. - № 8 (9). - С. 28-30.
- 51 Дедов, А.В. Проницаемость полимерных материалов для технических средств хранения нефтепродуктов / А.В. Дедов, С.В. Ларионов // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. - 2019. - Т. 9. - № 4. - С. 440-443.
- 52 Крагельский, И.В. Трение, изнашивание и смазка: Справочник, Книга 1 / И.В. Крагельский // Машиностроение: - 1978. - 400 с.
- 53 Ибатуллин, И.Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев / И.Д. Ибатуллин. - Самара: Самарский государственный технический университет, - 2008 – 396 с.
- 54 Мышкин, Н.К. Трение, Смазка, Износ / Н.К. Мышкин, М.И. Петроковец // Книга по требованию. – 2013. – 365 с.
- 55 ГОСТ 20811-75. Материалы лакокрасочные методы испытания покрытий на истирание – М.: Стандартинформ, 1975. – 10 с.

- 56 Ратнер, С.Б. Связь износостойкости пластмасс с другими механическими свойствами / Ратнер С.Б., Фарберова И.И., Радюкевич О.В., Лурье Е.Г. // Пластические массы. – 1963. – №7. – С. 38–42.
- 57 Budinski, K.G. Engineering materials / K.G. Budinski, M.K. Budinski // Reston Pub. Co. – 1979. – p 436.
- 58 Budinski K. G. Resistance to particle abrasion of selected plastics. // Wear. – 1997. – № 203-204. – p. 302-309.
- 59 Cenna, A.A. Modelling the three-body abrasive wear of UHMWPE particle reinforced composites. / A.A. Cenna, S. Allen, N.W. Page, P. Dastoor. // Wear. – 2003. – № 254. – p. 581–588.
- 60 Horst Czichos. Influence of adhesive and abrasive mechanisms on the tribological behaviour of thermoplastic polymers. // Wear. – 1983. – V.88. – P. 27 - 43.
- 61 Friedrich, K. On the wear of reinforced thermoplastics by different abrasive papers. / K. Friedrich, M. Cyffka // Wear. – 1985. – V.103. – p. 333-344.
- 62 Sin H. Abrasive wear mechanisms and the grit size effect. / H. Sin, N. Saka, N. P. Suh. // Wear. – 1979. – № 55. – 163-190.
- 63 Suh, N.P. Fundamental Mechanisms of Tribology and Their Implications / N.P. Suh, N Saka // Laboratory for Manufacturing and Productivity, Massachusetts Institute of Technology Cambridge – 1989, P 74
- 64 Волков, О.Е. Условия и особенности эксплуатации самовсасывающих насосов технических средств службы горючего / О.Е. Волков, Ю.Н. Рыбаков, В.А. Бычков, А.А. Колесников // Труды 25 ГосНИИ МО РФ. - №57, - 2016. 436-441 с.
- 65 Wilson, R. (2017) Modeling Surface Wear of Polymer Materials under Abrasive Particle Action / R. Wilson, D. Thomas // Journal of Solid Mechanics and Engineering. -N 52(1). - P. 45-58.
- 66 ГОСТ 11529-86. Материалы поливинилхлоридные для полов. Методы контроля. - М.: Издательство стандартов, - 1986 – 32 с.
- 67 Колясин, Б.П. Оборудование обувного производства. Учебник для средн. учеб. Заведений / Б.П. Колясин - М.: Лёгкая индустрия, - 1973. – 488с.

68 Ахумов, А.В. Справочник нормировщика / А.В. Ахумов, Б.М. Генкин, Н.Ю. Иванов. - Л.: Машиностроение, Ленингр. Отд-ние, - 1997 – 458 с.

69 Козлова, М.А. Сравнительный анализ методов оценки износостойкости полимерных материалов для низа подошв обуви / М.А. Козлова // Сборник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием. – Москва: - 2023. - С. 205-209.

70 Пичугин, А.П. Устройство для определения истираемости композиционных материалов / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, А.В. Пчельников // Патент на полезную модель 216841 U1, 03.03.2023. Заявка № 2022115601 от 08.06.2022.

71 ASTM D3389-21. Стандартный метод испытаний на стойкость к истиранию тканей с покрытием (шлифовальная машина с вращающейся платформой). – М.: Интерстандарт, 2021. – 4 с.

72 ISO 9352:2012. Пластмассы. Определение износостойкости при помощи абразивного круга. – Швейцария, 2012, - 10 с.

73 ASTM D 6279–15. Standard Test Method for Rub Abrasion Mar Resistance of High Gloss Coatings, 2015, - 3 p.

74 ГОСТ Р 51105-2020. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Технические условия. –М.: Стандартиформ, 2020 - 12 с.

75 ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. - М.: Стандартиформ, 2009. - 28 с.

76 ГОСТ 10227-86. Топлива для реактивных двигателей. Технические условия - М.: Стандартиформ, 2005. – 36 с.

77 ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009). Пластмассы Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) Часть 1 Общие принципы - М.: Стандартиформ, 2014, - 24 с.

78 ГОСТ 27896-88. Резины, полимерные эластичные материалы, прорезиненные ткани и ткани с полимерным эластичным покрытием. Методы определения топливонепроницаемости. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1989. – 18 с.

79 ISO 4892-2:2021. Пластмассы. Методы экспонирования под лабораторными источниками света. Часть 2. Ксеноновые дуговые лампы: описание стандарта и тендеры – М.: 2021, - 19 с.

80 ГОСТ 30630.2.5-2013. Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. М.: Стандартинформ, 2020 – 20 с.

81 BS 2782. Methods for Testing Plastics Part 1, 2003 – 16 p.

82 ГОСТ 17299-78. Спирт этиловый технический. Технические условия. - М.: Стандартинформ, 2006, - 6 с.

83 ГОСТ 12162-77. Двуокись углерода твердая. Технические условия. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1982. – 16 с.

84 РД 50-262-81. Методические указания. порядок метрологической экспертизы и аттестации методов квалификационной оценки топлив, масел, смазок и спецжидкостей. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 16 с.

85 Колесников, А.А. Истираемость термопластичного полиуретана для эластичных резервуаров хранения топлива / А.А. Колесников, А.В. Дедов, Л.И. Шарова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – М.: Наука и Технологии - 2019. - №3 – С. 29-32.

86 Колесников, А. А. Моделирование кинетики износа резиновых валов полиграфического оборудования / А.А. Колесников, А.В. Дедов, В.Г. Назаров, Ф.А. Доронин, А.П. Кондратов // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела – М.: Московский политехнический университет. - 2020. - №1 – С. 19-22.

87 Каталог и описание абразивных элементов прибора Tiber. Интернет ресурс <https://www.taberindustries.com/taber-abrading-wheels>. Дата посещения 20.11.2023.

88 Колесников, А.А. Оценка износа термопластичных полиуретанов для эластичных резервуаров хранения топлива / А.А. Колесников, А.В. Дедов, Ю.Н. Рыбаков // 55 лет химмотологии. Основные итоги и направления развития. Тезисы

докладов Межведомственной научно-технической конференции (24 ноября 2019 г.) – М.: Издательство «Принтлето», - 2019. – С. 269-271.

89 Волгин, С.Н. Повышение эффективности применения полимерных материалов для технических средств нефтепродуктообеспечения / С.Н. Волгин, Ю.Н. Рыбаков // Труды 25 ГосНИИ МО РФ. - М.: – 2018. – Вып. 58. – С. 390-396.

90 Колесников, А.А. Истирание термопластичных полиуретанов для эластичных резервуаров временного хранения / А.А. Колесников, Ю.Н. Рыбаков, А.В. Дедов, Р.И. Кюннап, В.Г. Назаров // Все материалы. Энциклопедический справочник - М.: Наука и Технологии. - 2021. - №7 – С. 15-21.

91 Колесников, А.А. Абразивный износ материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида / А.А. Колесников, Е.С. Бокова, А.В. Дедов, В.Г. Назаров // Пластические массы. - М.: Дом пластмассы, - 2023. - №1-2 – С. 44-46.

92 Kwiatkowski, K. The abrasive wear resistance of the segmented linear polyurethane elastomers based on a variety of polyols as soft segments / K. Kwiatkowski, M. Nachman // Polymers. – 2017. – Vol. 9. – No 12. – P. 705(1-13).

93 Погорельцев, Э.В. Формирование структуры и абразивная износостойкость полиуретанов и полиуретанмочевин литьевого типа: дис.... канд. тех. наук: 2.6.11/Погорельцев Эдуард Владимирович. – Пермь, 2023. – 127 с.

94 Queiroz, D.P. ATR–FTIR studies of poly (propylene oxide)/polybutadiene bi-soft segment urethane/urea membranes / D.P. Queiroz, M.N. de Pinho, C. Dias // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – P. 4195-4200.

95 Лю, Н. Влияние концентрации катализатора на структуру и свойства полиуретанмочевинных эластомеров, получаемых методом реакционного формования / Н. Лю, Ж. Пан, Д. Ван, Ш. Ин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1994. – Т. 36. – No 5. – С. 828-832.

96 Fuensanta, M. Structural characterization of polyurethane ureas and waterborne polyurethane urea dispersions made with mixtures of polyester polyol and polycarbonate diol / M. 124 Fuensanta, J.A. Jofre-Reche, F. Rodríguez-Llansola, V.

Costa, J.I. Iglesias, J.M. Martín-Martínez // Progress in Organic Coatings. – 2017. – Vol. 112. – P.141-152.

97 Данилов, В.А. Полиуретановые эластомеры на основе сложных полиэфиров и гидроксилсодержащих соединений / В.А. Данилов, В.М. Козлов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Вестник Чувашского Университета. – 2004. – No 2. – С. 9-12.

98 Райт, П. Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. / П. Райт, А. Камминг. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.

99 Ning, L. Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly (urethane urea) copolymer / L. Ning, W. De-Ning, Y. Sheng-Kang // Macromolecules. – 1997. – Vol. 30. – No 15. – P. 4405-4409.

100 ГОСТ 15150-69. Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды. – М.: Стандартиформ, 2010. – 71 с.

101 ГОСТ ISO 1436-2020. Рукава резиновые и рукава в сборе. Рукава гидравлические с металлическими оплетками для жидкостей на нефтяной или водной основе технические требования – М.: Стандартиформ, 2020. – 16 с..

102 ГОСТ Р 58714-2019. Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Трубопроводы из гибких плоскостворачиваемых рукавов. Общие технические условия – М.: Стандартиформ, 2019. – 20 с..

103 Debaets, P., The friction and wear of different polymers under high load conditions / P. Debaets, F. VanParys, G. Kalacska //Synthetic lubrication. 2002. V. 18. №1. P.109-118.

104 ГОСТ 27896-88. Резины, полимерные эластичные материалы, прорезиненные ткани и ткани с полимерным эластичным покрытием. Методы определения топливонепроницаемости – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1989. – 19 с.

105 Рыбаков, Ю.Н. Моделирование кинетики потерь топлива при хранении в эластичных резервуарах / Ю.Н. Рыбаков, С.Н. Волгин, С.В. Ларионов, А.В. Дедов

// Наука и технология трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов - 2018.
- №2. - С.142-146.

106 Rybakov, Y.N. Methods and technologies for creating a new generation of fuel storage and transportation facilities / Y.N. Rybakov, S.N. Volgin // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. - 2021. - Т. 56. - № 6. – С. 898-908.

107 Проскуркин, Е.В. Опыт промышленной эксплуатации насоснокомпрессорных труб с защитным диффузионным цинковым покрытием на глубоких нефтяных и газовых скважинах Украины / Е.В. Проскуркин, Д.А. Сухомлин, В.И. Большаков // Металл и литье. - 2017. - № 11-12. - С. 47-52.

108 Pham, T.H.N. Effect of Thermoplastic Polyurethane on the Mechanical Properties and Structure of Poly(butylene terephthalate) / T.H.N Pham, V.T. Nguyen, T.M. Uyen, V.T. Nguyen, H.K. Lu // Thermoplastic Polyurethane Blend. Polymer Science, Series A. -№65, - 2023, - P.377–385.

109 Yang, B. Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer / B. Yang, W. M. Huang, C. Li, L. Li // Polymer 47 (4), - 2006, - P. 1348-1356.

110 Debaets, P. The friction and wear of different polymers under high load conditions / P. Debaets, F. VanParys, G. Kalacska // Synthetic lubrication. - 2002. - V.18. - No 1. - P. 109-118.

111 Колесников, А.А. Влияние солнечного излучения на истирание полимерных резервуаров склада временного хранения топлива / А.А. Колесников, А.В. Дедов, Ю.Н. Рыбаков, Р.И. Кюннап // Материаловедение. - 2020. - №8. - С. 14-18.

112 Hitchcock, P.B., The effect of weathering and ultraviolet radiation on the aging of rubber / P.B. Hitchcock, J.L. Koenig, // Rubber Chemistry and Technology. . Rubber Division. – 2003. - №12, - P. 573-592.

113 Harris, C. The influence of solar radiation on the dynamic properties and aging of rubber compositions / C. Harris, L. Davis // Journal of Physical Chemistry and Materials Science. - 2020. - № 38(2). – P. 189-202.

114 Kolesnikov, A.A. Solar radiation effect on abrasion of polymer tanks for the temporary fuel storage / A.A. Kolesnikov, A.V. Dedov, Y.N. Rybakov, R.I. Kyunnap // INORGANIC MATERIALS: APPLIED RESEARCH – 2021. -№1. – P. 216-220.

115 E Theiler, G.E. Effects of UV radiation on the friction behavior of thermoplastic polyurethanes / G.E. Theiler, V. Wachtendorf, A.M. Elert, S. Weidner // Polymer Testing, - 2018, - №70, - P. 467-473.

116 Boubakri, A. Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material / A. Boubakri, N. Guermazi, K. Elleuch, H.F. Ayedi //Materials Science and Engineering. – 2010. - A 527(7), - P. 1649-1654.

117 Brown, R. Effects of salt mist exposure on the physical and mechanical properties of thermoplastic polyurethanes / R. Brown, S. White // Journal of Polymer Science, - 2012, - №45(4), - P. 567-578.

118 Колесников, А.А. Абразивный износ материалов на основе пластифицированного поливинилхлорида / А.А. Колесников, Е.С. Бокова, А.В. Дедов, В.Г. Назаров // Пластические массы. - 2023. - №1-2, - С. 44-46.

119 Smith, J. Investigation of corrosion processes in thermoplastic polyurethanes caused by salt mist / J. Smith, A. Jones // Journal of Industrial Chemistry. – 2010. - №35(2), - P. 123-135.

120 Johnson, M. Microstructure and properties of thermoplastic polyurethanes after exposure to salt mist / M. Johnson, B. Anderson // Materials Science Journal, - 2015. - №28(3). - P 321-334.

ПРИЛОЖЕНИЯ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2017611399

Программа реализации математической модели процесса
заправки кораблей в условиях необорудованного побережья

Правообладатель: *Федеральное автономное учреждение «25
Государственный научно-исследовательский институт
химмотологии Министерства обороны Российской Федерации»
(RU)*

Авторы: *Пирогов Юрий Никитич (RU), Рыбаков Юрий Николаевич
(RU), Колесников Александр Алексеевич (RU), Кюннан Роман
Игоревич (RU), Плохой Дмитрий Сергеевич (RU), Чириков Сергей
Игоревич (RU)*

Заявка № 2016663046

Дата поступления 29 ноября 2016 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 02 февраля 2017 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2016614815

**Программа реализации математической модели процесса
заправки летательных аппаратов полевой авиационной
комендатуры**

Правообладатель: **Федеральное автономное учреждение «25
Государственный научно-исследовательский институт
химмотологии Министерства обороны Российской Федерации»
(RU)**

Авторы: **Пирогов Юрий Никитич (RU), Рыбаков Юрий Николаевич
(RU), Плохой Дмитрий Сергеевич (RU), Колесников Александр
Алексеевич (RU), Чириков Сергей Игоревич (RU), Кюннан Роман
Игоревич (RU)**



Заявка № **2016612192**

Дата поступления **15 марта 2016 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **05 мая 2016 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018611042

Программа прогнозирования технического состояния
технических средств службы горючего

Правообладатель: *Федеральное автономное учреждение «25
Государственный научно-исследовательский институт
химмотологии Министерства обороны Российской Федерации»
(RU)*

Авторы: *Пирогов Юрий Никитич (RU), Рыбаков Юрий Николаевич
(RU), Колесников Александр Алексеевич (RU), Плохой Дмитрий
Сергеевич (RU), Кюннан Роман Игоревич (RU), Чириков Сергей
Игоревич (RU)*



Заявка № 2017662093

Дата поступления 24 ноября 2017 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 23 января 2018 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



БАЛТИКФЛЕКС
Мобильные трубопроводные системы

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«БАЛТИКФЛЕКС»

тел./факс: (812) 655-06-73 E-mail: mail@balticflex.ru Адрес в интернете: www.balticflex.ru
ИНН 7806485258 КПП 780601001 ОГРН 1127847453403 ОКПО 11104843

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «БАЛТИКФЛЕКС»

А.И. Безручкин

« ____ » _____ 2024 г.

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата технических наук
Колесникова Александра Алексеевича

Настоящий акт свидетельствует о том, что результаты диссертационной работы «Разработка методики оценки истирания полимерных материалов для средств хранения и транспортирования нефтепродуктов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в научно-исследовательской и практической деятельности ООО «Балтикфлекс» при разработке плоскосворачиваемых напорных рукавов и шлангов, гибких трубопроводов и комплектов БЗКР-100Э.

Разработанная методика оценки истирания полимерных материалов позволяет:

- оценить полимерный материал по параметру истирания в различных условиях эксплуатации;
- качественно и количественно сравнить полимерные материалы различных производителей;
- повысить срок эксплуатации изделий с помощью подбора наилучших условий эксплуатации для каждого полимерного материала;

- снизить время и повысить качество проводимых исследований, а также их эффективность в области создания перспективных плоскостворачиваемых напорных рукавов и шлангов;

- сократить затраты на проведение опытно-конструкторских работ и натурных испытаний;

- formalizovat' process' prinyatiya resheniy po sozdaniyu плоскостворачиваемых напорных рукавов и шлангов.

Настоящим актом подтверждаю, что основные результаты диссертационной работы Колесникова Александра Алексеевича на соискание степени кандидата технических наук используются при производстве плоскостворачиваемых напорных рукавов и шлангов, гибких трубопроводов и комплектов БЗКР-100Э и других перспективных средств перекачки нефтепродуктов.

Председатель комиссии:



Андреев В.М.

Члены комиссии:



Тихеев В.Ю.



Янова В.В.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО НПФ «Политехника»

В.В. Воропаев

2024 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата технических наук
Колесникова Александра Алексеевича

Настоящий акт свидетельствует о том, что результаты диссертационной работы «Разработка методики оценки истирания полимерных материалов для средств хранения и транспортирования нефтепродуктов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в научно-исследовательской и практической деятельности ООО НПФ «Политехника» при разработке эластичных резервуаров ПЭР-Н, полевых складов горючего ПСГ и полевых магистральных рукавных трубопроводов ПМРТ.

Разработанная методика оценки истирания полимерных материалов позволяет:

- оценить полимерный материал по параметру истирания в различных условиях эксплуатации;
- качественно и количественно сравнить полимерные материалы различных производителей;
- повысить срок эксплуатации изделий с помощью подбора наилучших условий эксплуатации для каждого полимерного материала;
- снизить время и повысить качество проводимых исследований;
- сократить затраты на проведение опытно-конструкторских работ и натурных испытаний;

- formalizovat' process prinyatiya resheniy po sozdaniyu sredstv khraneniya i perekachki nefteproduktov.

Nastoyashim aktom podtverzhdayu, chto osnovnye rezultaty dissertatsionnoy raboty Kolesnikova Aleksandra Alekseevicha na soiskaniye stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk ispol'zuyutsya pri proizvodstve elastichnykh rezervuarov, polevykh skladov goruyuchego, polevykh magistral'nykh ruksavnykh truboprovodov i drugikh perspektivnykh sredstv khraneniya i perekachki nefteproduktov.

Председатель комиссии:



Александров И.А.

Члены комиссии:



Крымов И.Ю.

Ситникович А.А.