

Морозостойкость полимерных материалов для применения в технических средствах нефтепродуктообеспечения

Корнев В. А.¹, Рыбаков Ю. Н.²

¹Корнев Виталий Анатольевич / Kornev Vitaly Anatol'evich - кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник;

²Рыбаков Юрий Николаевич / Rybakov Jurij Nikolaevich - кандидат технических наук, старший научный сотрудник, начальник 23 отдела;
23 отдел ФАУ,
25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России, г. Москва

Аннотация: дано определение морозостойкости полимерных материалов, параметров оценки и факторов, влияющих на температуру стеклования и температуру хрупкости. Показана важность учета внешних факторов и оценки показателей морозостойкости полимеров и технических средств перекачки топлива в условиях, приближенных к реальным.

Abstract: defines the frost resistance of polymeric materials, evaluation parameters and factors that affect the glass transition temperature and the brittle temperature. The importance of taking into account external factors and performance assessment of frost resistance of polymers and technical means pumping the fuel under conditions close to reality.

Ключевые слова: полимерные материалы, эластомеры, пластмассы, морозостойкость, температура стеклования, температура хрупкости, модуль упругости, технические средства нефтепродуктообеспечения.

Keywords: polymeric materials, elastomers, plastics, frost resistance, the glass transition temperature, brittle temperature, modulus of elasticity, technical goods of hardware petroleum products.

Морозостойкость полимерных материалов – это способность полимерных материалов сохранять первоначально заданные физико-механические показатели и эксплуатационные свойства при температурах ниже температуры стеклования для аморфных полимеров или ниже температуры хрупкости для кристаллизующихся полимеров.

Количественно морозостойкость полимерного материала определяется температурой, при снижении до которой сохраняется требуемый уровень определенного физико-механического показателя, в частности, прочности, гибкости, эластичности, либо расчетным коэффициентом отношения показателя физико-механических свойств при пониженной и комнатной температурах [1-3].

Неполярные полимеры обладают высокой кинетической гибкостью полимерной цепи макромолекул и вследствие небольшого потенциального барьера вращения гибкость цепи сохраняется до очень низких температур стеклования, до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже. Полярные полимеры даже с низким содержанием полярных групп характеризуются существенно более высокой температурой стеклования, возрастающей с увеличением концентрации полярных групп в полимере или сополимере. Одним из вариантов повышения морозостойкости полимерных материалов, прежде всего, полярных эластомеров типа топливостойких резин на основе бутадиен-нитрильного каучука (СКН-40, БНК-33, СКН-26), является использование в их рецептуре и производстве низкомолекулярных пластификаторов. К сожалению, для применения в технических средствах нефтепродуктообеспечения такой путь мало пригоден, имеет серьезные количественные барьеры, поскольку пластификатор активно вымывается существующими марками топлив, тем самым ухудшая показатели эластомеров и качество топлива [3, 4].

Температурой стеклования полимеров называется температура, при которой при охлаждении полимер переходит из высокоэластического или вязкотекучего в стеклообразное состояние.

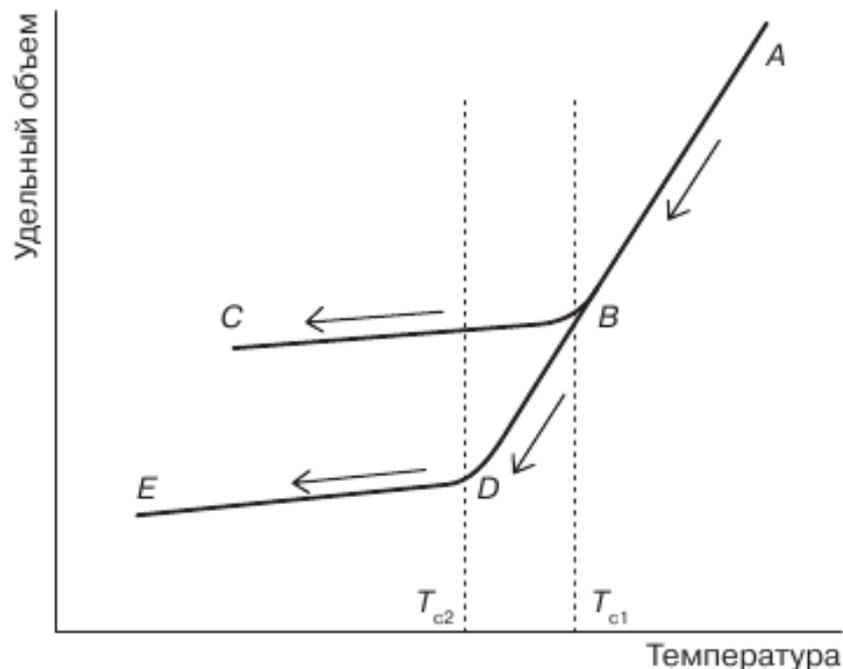


Рис. 1. Зависимость удельного объема полимера от температуры при разных скоростях охлаждения

На температуру стеклования влияет скорость охлаждения полимера (рис. 1). При охлаждении полимера с определенной скоростью из области высокоэластического состояния (**A**), вследствие уменьшения удельного объема, наступает момент (точка **B**), когда молекулярное движение замедляется и в основном прекращается. Этой точке (**B**) соответствует температура стеклования T_{c1} . Если охлаждение вести с меньшей скоростью, то удельный объем будет уменьшаться до точки **B** таким же образом, но замедления уменьшения объема не будет происходить, так как молекулярные цепи успевают перегруппироваться. Только в точке **D** уменьшение объема начнет замедляться, но при более низкой температуре стеклования T_{c2} (рис. 1).

Переход полимеров в стеклообразное состояние имеет релаксационный характер, при этом аналогичная зависимость наблюдается и при обратном переходе – при расстекловании.

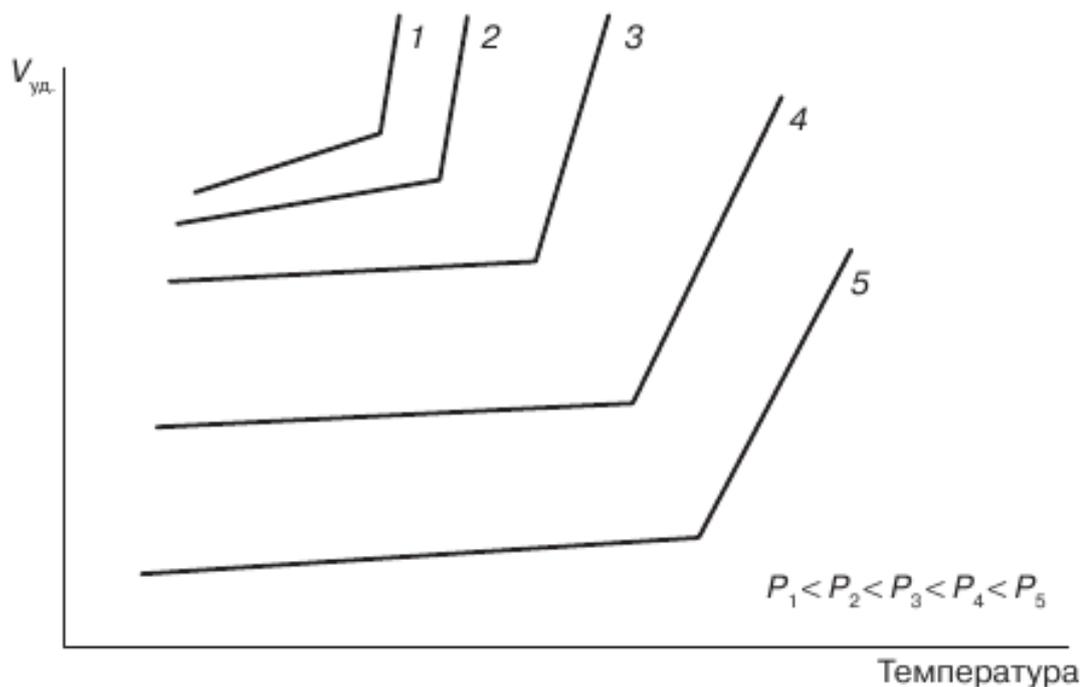


Рис. 2. Зависимость удельного объема полимера от температуры при разных давлениях

На рис. 2 показана зависимость температуры стеклования от давления. Температура стеклования повышается с увеличением давления, при этом уменьшаются коэффициенты теплового расширения как в стеклообразном, так и высокоэластическом состоянии. Количественно, например для поливинилхлорида (ПВХ), температура стеклования повышается на 14 °С при увеличении давления на 100 МПа, для большинства термопластов, при увеличении давления на 100 Мпа, температура стеклования меняется на 10 – 35 °С.

Температура стеклования обычно увеличивается с увеличением молекулярной массы полимера. Согласно теории Флори эта зависимость выражается формулой:

$$T_c = T_{c00} - K/Mr,$$

где K – константа, зависящая от природы полимера;

T_{c00} – предельное значение температуры стеклования, достигаемое для бесконечной длины цепи полимера;

T_c – температура стеклования полимера с данной молекулярной массой.

Учет представленных на рис. 1 и рис. 2 зависимостей чрезвычайно важен с практической точки зрения, в частности, применительно к техническим средствам нефтепродуктообеспечения (ТСНО) из полимерных материалов, таким как топливные резервуары, рукава, уплотнительные прокладки, манжеты, работающие под различным постоянным или переменным давлением при меняющихся температурах [5-7].

В реальных условиях эластичные рукава и некоторые другие составляющие ТСНО в период перекачки топлива испытывают переменные нагрузки, создаваемые насосными установками. Скорость воздействия силы и частоты воздействия оказывает влияние на температуру стеклования материала рукава. Температура, характеризующая переход полимера в стеклообразное состояние под влиянием периодических нагрузок, называется температурой механического стеклования T_m , а при отсутствии таковых – температурой структурного стеклования T_c . Эти две температуры независимы друг от друга, поскольку T_c зависит от скорости охлаждения, а T_m от величины и времени действия силы или частоты упругих колебаний. Различие между T_c и T_m можно видеть на температурной зависимости динамического модуля Юнга (рис. 3).

При температуре ниже T_c полимер находится в стеклообразном состоянии, то есть подобен твердому телу, для которого зависимость $\lg E$ выражена слабо. Выше T_c полимер постепенно переходит в жидкое фазовое состояние, и зависимость логарифма модуля упругости от температуры проявляется в большей степени. При дальнейшем повышении температуры достигается область снижения времени релаксации до значений периода валентных колебаний. В результате полимер проявляет высокоэластическую деформацию, а модуль упругости существенно уменьшается: на 2-4 порядка по сравнению со стеклообразным состоянием.

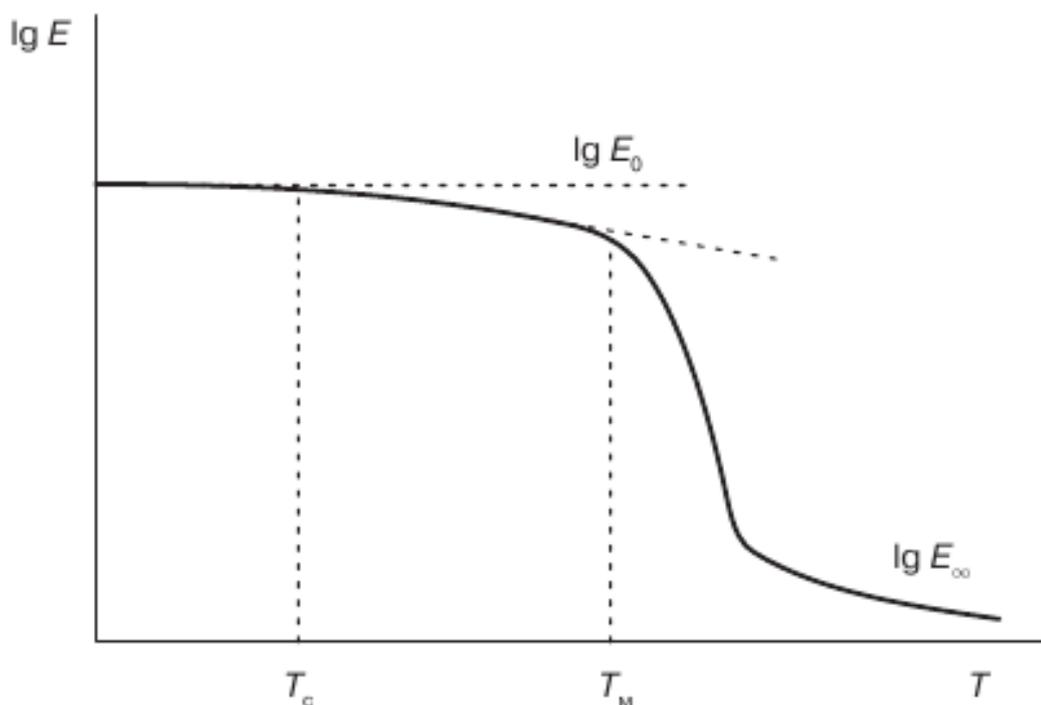


Рис. 3. Зависимость логарифма модуля упругости полимера ($\lg E$) от температуры

При повышении температуры до определенного значения, энергия теплового движения макромолекул становится соизмеримой с энергией межмолекулярного взаимодействия, а макромолекулы аморфного полимера приобретают способность перемещаться друг относительно друга, то есть наблюдается способность полимера к течению и переработке.

Существует понятие хрупкость полимерных материалов, которое подразумевает способность стеклообразных полимеров разрушаться при малых деформациях. Другими словами, температура хрупкости - это температура, ниже которой полимер становится хрупким, то есть разрушается при малых деформациях в условиях постоянно действующей нагрузки. Температура хрупкости эластомерных материалов с плотной молекулярной упаковкой в стеклообразном состоянии (каучуки, резины, термопластичные эластомеры) близка к температуре стеклования. Для полимеров с рыхлой структурой при малых скоростях нагрузки температура стеклования больше температуры хрупкости, но при значительных скоростях нагрузки, наоборот, температура хрупкости больше температуры стеклования. Для олигомеров с существенно меньшей молекулярной массой значения температур стеклования и хрупкости совпадают.

Интервал рабочих температур эластомеров находится в пределах интервала высокоэластичности между температурами стеклования и текучести. Для пластмасс интервал рабочих температур находится в пределах между температурой стеклования и температурой хрупкости, в так называемом интервале вынужденной эластичности.

На основании изложенного следует рекомендовать определение показателей морозостойкости, стеклования и хрупкости полимерных материалов и изделий в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным.

Литература

1. Кулезнёв В. Н., Шеринёв В. А. Химия и физика полимеров // М.: КолосС, 2007, 2-ое издание, перераб. и доп., 367 с.
2. Бартнев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров / Под ред. д-ра физ.-мат. наук Ельяшевича А. М. // Л.: Химия, 1990, 432 с.
3. Бухина М. Ф., Курлянд С. К. Морозостойкость эластомеров // М.: Химия, 1989, 176 с.
4. Корнев В. А., Рыбаков Ю. Н. Композиционные полимерные материалы для технических средств нефтепродуктообеспечения // European Research, 2015, № 8 (9), с. 28-30.
5. Волков О. Е., Корнев В. А., Колесников А. А. Перспективные рукава для технических средств перекачки горючего // Наука, техника и образование, 2015, № 7 (13), с. 8 – 13.

6. *Корнев В. А., Рыбаков Ю. Н., Харламова О. Д., Чириков С. И.* Перспективы применения термопластичных полиуретанов в технических средствах нефтепродуктообеспечения // Наука, техника и образование, 2015, № 3 (9), с. 27-32.
7. *Волков О. Е., Корнев В. А., Кюннан Р. И., Колесников А. А.* К вопросу теоретического моделирования методом электрических аналогий гидравлических систем // Наука, техника и образование, 2015, № 8 (14), с. 15–19.