

## Влияние состава смеси углеводородов на перенос в термопластичных полиуретанах

### The effect of the composition of the hydrocarbon mixture on the transfer in thermoplastic polyurethanes

Ю.Н. РЫБАКОВ, А.В. ДЕДОВ, Д.В. КОЛОТИЛИН, Р.И. КЮННАП

YU.N. RYBAKOV, A.V. DEDOV, D.V. KOLOTILIN, R.I. KUNNAP

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», Москва

FAE «The 25th State Scientific Research Institute of chemmotology of the Russian Ministry of Defence», Moscow

dedovs55@rambler.ru

Исследован перенос смесей гексана и толуола в термопластичных полиуретанах, используемых в производстве резервуаров временного хранения и транспортирования жидкого топлива. Стандартная методика оценки диффузионной проницаемости полимеров не является основой для моделирования естественной убыли топлив при хранении. Предложена модель оценки естественной убыли, уравнения которой описывают линейные зависимости уменьшения массы топлив в резервуарах в координате условного времени, равного корню квадратному из времени. Эффективность предложенной модели зависит от состава смеси гексана и толуола, что связано с зависимостью лимитирующей стадии процесса от состава смеси, которая определяет зависимость естественной убыли, или от скорости диффузии топлива в оболочке резервуара, или улетучивания выделившегося топлива с внешней поверхности резервуара.

*Ключевые слова:* термопластичный полиуретан, диффузионная проницаемость, смесь гексана и толуола

The transfer of mixtures of hexane and toluene in thermoplastic polyurethanes used in the production of tanks for temporary storage and transportation of liquid fuels has been investigated. The standard methodology for estimating the diffusion permeability of polymers is not the basis for modeling the natural loss of fuels during storage. A model for estimating natural loss is proposed, the equations of which describe the linear dependences of the decrease in the mass of fuels in tanks in the coordinate of a conditional time equal to the square root of time. The efficiency of the proposed model depends on the composition of the hexane-toluene mixture, since the composition of the mixture affects the limiting stage of the process, which determines the dependence of the natural loss either on the diffusion rate of the fuel in the tank shell, or on the volatilization of the released fuel from the outer surface of the tank.

*Keywords:* thermoplastic polyurethane, diffusion permeability, mixture of hexane and toluene

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-11-12-33-35

#### Введение

Эластичные резервуары на основе термопластичных полиуретанов применяются для временного хранения и транспортирования жидких топлив [1–3]. Недостатком эластичных резервуаров является относительно большая естественная убыль топлив при хранении [4–7]. В условиях эксплуатации резервуаров на открытой местности и при обдуве воздухом выделившееся топливо быстро улетучивается с внешней поверхности резервуара, что определяет зависимость естественной убыли топлив от диффузионной проницаемости полимера [5, 7].

В работах авторов [5–7] показана низкая эффективность применения стандартного подхода оценки диффузионной проницаемости полимеров по индивидуальным жидкостям [8–10] для моделирования естественной убыли топлив при хранении в эластичных резервуарах. Можно выделить две причины ограничения применения стандартной методики оценки диффузионной проницаемости полимеров. Во-первых, по сравнению со стандартной методикой, в которой используются образцы небольшой толщины, в пределах десятков, иногда сотен мкм, образцы оболочки эластичных резервуаров имеют толщину от 1 до 3 мм. Во-вторых, по сравнению с переносом жидкостей, в случае топлив в полимере диффундируют фракции углеводородов с различной молекулярной массой [7].

Целью работы является исследование влияния состава модельной смеси гексана и толуола на перенос в термопластичном полиуретане, используемом в производстве эластичных резервуаров.

#### Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали термопластичный полиуретан (ТПУ) марки 2080 (Израиль) толщиной 2 мм. Применяли смесь химически чистого гексана (ТУ 2631-158-44493179)

и толуола (ГОСТ 5789-78) при содержании толуола в смеси 10, 30, 50, 50 и 100%. Проницаемость ТПУ 2080 определяли согласно требованиям ГОСТ 27896 при одностороннем контакте образца со смесью гексана и толуола и обдуве внешней поверхности образца воздухом со скоростью 0,5 м/с [7]. Уменьшение массы смеси гексана и толуола в диффузионной ячейке на единицу площади образца ( $Q$ , кг/м<sup>2</sup>) при температуре 60°C рассчитывали из выражения:

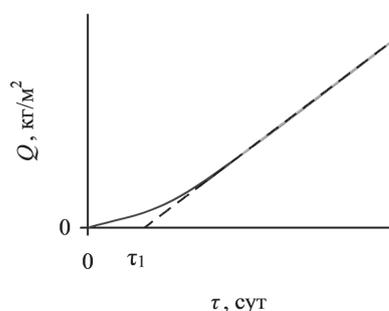
$$Q = \frac{Q_0 - Q_\tau}{S} \quad (1)$$

где  $Q_0$  – начальная масса модельной смеси в ячейке;  $Q_\tau$  – масса модельной смеси, оставшейся в ячейке за время эксперимента  $\tau$ , сут;  $S$  – площадь образца, м<sup>2</sup>.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В одной из стандартных методик оценки диффузионной проницаемости полимерных материалов (ГОСТ Р 53656.2) внутренняя поверхность образцов контактирует с парами жидкостей, состав которых не отличается от состава жидкостей [8–10]. При испарении топлив состав паров отличается от состава жидкости. В другой методике (ГОСТ 27896) внутренняя поверхность образцов непосредственно контактирует с топливами [5–7], что в комбинации с обдувом воздухом внешней поверхности образцов приближает режимы испытаний к условиям эксплуатации эластичных резервуаров на открытом воздухе.

Результатом испытаний полимерных материалов по стандартной методике оценки диффузионной проницаемости являются кинетические зависимости уменьшения массы жидкостей в диффузионной ячейке на единицу площади образцов ( $Q$  от  $\tau$ ), общий вид которых представлен на рис. 1.

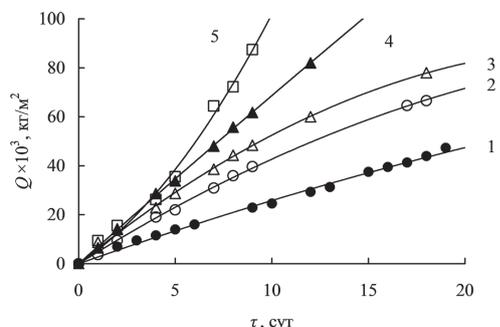


**Рис. 1.** Общий вид кинетических зависимостей уменьшения массы индивидуальных жидкостей в диффузионной ячейке ( $\tau_1$  – время запаздывания).

Из зависимостей  $Q$  от  $\tau$  следует, что перенос жидкостей в полимерном материале происходит в два этапа. Вид начального участка зависимостей  $Q$  от  $\tau$  (рис. 1), продолжительность которого ограничена условием  $\tau < \tau_1$ , отражает процесс, в течение которого скорость уменьшения массы жидкости в ячейке увеличивается (нестационарная стадия), и становится постоянной на второй стадии процесса (стационарная стадия). На второй стадии соотношение между  $Q$  и  $\tau$  описывается линейным участком кинетических зависимостей уменьшения массы жидкостей в ячейке (рис.1).

Известным способом из линейного участка кинетических зависимостей рассчитывают коэффициент диффузии жидкости в полимере и коэффициент проницаемости полимерного материала по жидкости, которые позволяют рассчитать коэффициент сорбции жидкости в полимере [8–10]. На основании полученных параметров переноса жидкостей в полимере предложена модель прогнозирования уменьшения массы жидкостей в полимерных емкостях, которая не учитывает естественную убыль жидкостей на нестационарной стадии процесса [10].

Таким образом, применение стандартной модели для оценки естественной убыли топлив при хранении в эластичных резервуарах требует установления вида кинетических зависимостей уменьшения массы топлив в ячейке, которая должна соответствовать виду кинетических зависимостей на рис. 1. Кинетические зависимости уменьшения массы смесей различного состава в диффузионной ячейке представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** Уменьшение массы смеси гексана и толуола в ячейке при 60°C при содержании толуола в смеси 10 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 100 (5) %.

Зависимости  $Q$  от  $\tau$  для смесей, содержащих 10, 30 и 40% толуола в гексане, отличаются от соответствующих зависимостей  $Q$  от  $\tau$ , полученных при использовании стандартной методики оценки диффузионной проницаемости полимерных материалов. Зависимости  $Q$  от  $\tau$  для смесей гексана и толуола не позволяют выделить две стадии переноса смесей в ТПУ и отражают процесс, в котором скорость уменьшения массы смесей в ячейке постоянно снижается за время эксперимента, равное 20 суток. В то же время зависимости  $Q$  от  $\tau$  для смеси, содержащей 50% толуола, и 100% толуола по своему виду приближаются к стандартным зависимостям, что наиболее выражено для переноса толуола.

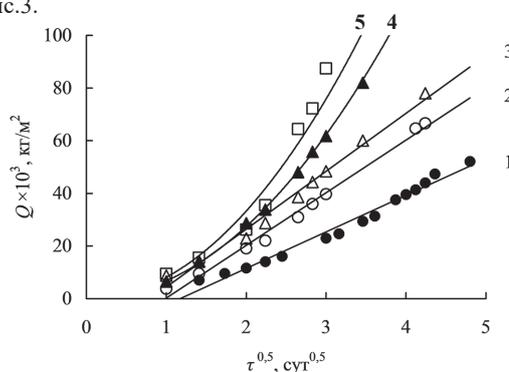
Таким образом, можно утверждать, что не толщина, а состав потока в полимере определяет ограничение применения стандартной методики оценки диффузионной проницаемости полимерных материалов для прогнозирования естественной убыли топлив при хранении. Кроме того, общепринятая методика не позволяет установить параметры переноса смеси гексана и толуола в ТПУ 2880, такие как коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции, и,

соответственно, применить известную модель [10] для оценки естественной убыли топлива при хранении в эластичных резервуарах.

Для прогнозирования естественной убыли топлив при хранении и транспортировании в эластичных резервуарах предложена модель [4–7], уравнение которой описывает кинетические зависимости уменьшения массы топлив от условного времени, которое соответствует корню квадратному из времени хранения ( $\tau^{0.5}$ , сут $^{0.5}$ ). Основу предложенного подхода составляет математический аппарат, разработанный А. Эйнштейном для оценки броуновского движения частицы на поверхности жидкости [11] и использованный для моделирования диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах [8, 10]. Согласно решению А. Эйнштейна, вероятность перемещения частицы по поверхности воды пропорциональна корню квадратному из времени наблюдения [11].

Диффузия низкомолекулярных веществ в полимерах зависит от образования в полимере микрополостей, что является следствием подвижности сегментов макромолекул [8–10]. Случайный характер формирования микрополостей определяет перемещение диффундирующей молекулы в различных направлениях полимерного материала и соответствие траектории диффузии молекул в полимере и броуновского движения частицы на поверхности жидкости.

Зависимости  $Q$  от  $\tau^{0.5}$  для смесей толуола и гексана представлены на рис.3.



**Рис. 3.** Уменьшение массы смеси гексана и толуола в ячейке при 60°C и содержании толуола в смеси 10 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 100 (5) % в системе координаты условного времени.

Для смесей, содержащих 10, 30 и 40% толуола, изменение координаты времени приводит к трансформации зависимостей  $Q$  от  $\tau$  сложного вида (рис. 2) в линейные зависимости. Зависимости  $Q$  от  $\tau^{0.5}$  отражают то, что уменьшение массы смесей в ячейке происходит после определенного промежутка времени ( $\tau_0^{0.5}$ , сут $^{0.5}$ ) или времени сохранения герметичности резервуаров, что имеет явный физический смысл. Величину времени герметичности устанавливают пересечением линейных зависимостей  $Q$  от  $\tau^{0.5}$  с осью абсцисс (рис. 3, зависимости 1–3). В то же время, зависимости  $Q$  от  $\tau^{0.5}$  для смеси, содержащей 50% толуола, и 100% толуола не являются линейными (рис. 3, зависимости 4 и 5).

В общем случае естественная убыль топлива при хранении в эластичных резервуарах включает поток топлива в оболочке и поток выделившегося с внешней поверхности резервуара в окружающую среду топлива. Лимитирующей стадией процесса является поток с переносом минимального количества топлив. Расчет лимитирующей стадии процесса определяется сравнением значений коэффициента проницаемости (уравнение 2) и потока переноса выделившегося топлива с внешней поверхности резервуара в окружающую среду (уравнение 3) [8–10]:

$$P = D \times S \tag{2}$$

$$V = \frac{m}{A \times \tau} \tag{3}$$

где  $P$  – коэффициент проницаемости,  $(\text{г} \times \text{см}) / (\text{см}^2 \times \text{с})$ ;  $D$  – коэффициент диффузии топлива в оболочке резервуара,  $\text{см}^2 / \text{с}$ ;  $S$  – коэффициент сорбции топлив в оболочке резервуара,  $\text{г} / \text{см}^3$ ;  $V$  – поток выделившегося топлива с поверхности резервуара,  $\text{г} / (\text{см}^2 \times \text{с})$ , площадью  $A$ ,  $\text{см}^2$ , за время  $\tau$ , с (улетучивание).

Каждой лимитирующей стадии соответствует кинетический параметр, определяющий естественную убыль топлив в различных условиях хранения. Если лимитирующей стадией процесса является

перенос топлив через оболочку резервуаров, естественная убыль зависит от скорости диффузии топлив в полимере. В этом случае для прогнозирования массы топлив при хранении используется разработанная авторами статьи модель [4–7]. В случае зависимости естественной убыли от потока переноса топлив с внешней поверхности резервуаров в окружающую среду – кинетическим параметром является летучесть топлив, и модель [4–7] теряет практическое значение.

Заметим, что по размерности уравнений 3 и 4 сравнение коэффициентов проницаемости и летучести требует использования не  $P$ , а  $P/d$  (где  $d$  – толщина оболочки резервуара, см). При прочих равных условиях эксплуатации резервуаров увеличение толщины оболочки резервуаров при прочих равных условиях может привести к изменению лимитирующей стадии. Чем меньше толщины оболочки, тем больше вероятность зависимости естественной убыли от переноса выделившегося топлива с поверхности резервуара в окружающую среду.

Трансформация кинетических зависимостей уменьшения в ячейке массы смесей, содержащих 10, 30 и 40% толуола в гексане, в координатах условного времени в линейные свидетельствует о зависимости естественной убыли от диффузионной проницаемости ТПУ 2080 толщиной 2 мм.

Сложный вид зависимостей  $Q$  от  $\tau^{0.5}$  для смеси, содержащей 50% толуола, и 100% толуола отражает то, что при увеличении содержания толуола больше 50% происходит изменение лимитирующей стадии процесса с диффузионной лимитирующей стадии на стадию, определяющую зависимость естественной убыли от переноса выделившейся смеси и толуола с внешней поверхности резервуара в окружающую среду. Прогнозирование естественной убыли смесей такого состава требует разработки модели, отличающейся от разработанной модели [4–7].

#### Выводы

- кинетические зависимости естественной убыли топлив при хранении в эластичных резервуарах на основе термопластичных полиуретанов отличаются от соответствующих зависимостей переноса индивидуальных жидкостей в полимерах, что определяется сложным составом потока;
- при изменении состава топлив и толщины оболочки резервуаров возможен случай изменения лимитирующей стадии естественной убыли топлив при хранении в эластичных резервуарах, что требует разработки моделей прогнозирования естественной убыли топлив при хранении с учетом лимитирующей стадии процесса.

#### Литература

1. Рыбаков Ю.Н., Ванчугов Н.А. Применение эластичных резервуаров на объектах топливозаправочного комплекса авиатопливообеспечения//Научный вестник МГТУ ГА. 2012. №183. С. 173–175.
2. Рыбаков Ю.Н. Вклад в теорию и практику химмотологии в области создания полевых средств хранения горючего//Химия и технология топлив и масел. 2014. №5. С. 23–26.
3. Иванов А.В., Рыбаков Ю.Н. Хранение и транспорт горючего с использованием эластичных резервуаров//Зарубежное военное обозрение. 2015. №8. С. 54–57.
4. Рыбаков Ю.Н., Волгин С.Н., Ларионов С.В., Дедов А.В. Прогнозирование кинетики потерь топлива при хранении в полимерных резервуарах//Наука и технология трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2018. Т. 8. №2. С. 143–145.
5. Асметков И.Д., Колотилин Д.В., Дедов А.В. Проницаемость термопластичного полиуретана для резервуаров хранения топлива//Пластические массы. 2018. №5–6. С. 48–50.
6. Рыбаков Ю.Н., Дедов А.В., Ларионов С.В. Проницаемость полимерных материалов для технических средств хранения нефтепродуктов//Наука и технология трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2019. Т. 9. №4. С. 440–443.
7. Дедов А.В., Колотилин Д.В., Кюннап Р.И. Методика оценки герметичности полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом//Пластические массы. 2021. №1–2. С. 46–48.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров: Методы измерения. М.: Химия. 1979.
9. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации// – М.: Химия. 1980, 248 с.
10. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия. 1987. 312 с.
11. Москалев П.В., Шитов В.В. Математическое моделирование пористых структур// – М.: МАИК Наука/Интерпериодика. 2007. – 114 с.