

ИССЛЕДОВАНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТОЙКОСТИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ ЭНЕРГОФЛЕКС®

Важнейшими характеристиками эффективных строительных материалов являются их теплостойкость и долговечность. Причем, для теплоизоляционных материалов, работающих при повышенных температурах, особенно важна длительная работа при предельных допустимых температурах, когда процессы окисления и деструкции протекают с наибольшей скоростью.

В отличие от жестких пенополиуретанов, сохраняющих форму даже при значительном снижении прочности (снижение прочности является для них критерием долговечности), эластичный и гибкий пенополиэтилен не является достаточно формостабильным и способен спекаться и сплавляться при воздействии повышенных температур. Поэтому критерии долговечности для материалов из вспененного полиэтилена должны быть иными и могут быть определены после изучения изменений основных характеристик материала в ходе ускоренного старения при выдержке в области температур 60÷100°С. Вместе с тем, закономерности теплового старения различных теплоизоляционных материалов (пенокаучуков, пенополиуретанов, пенополиэтиленов) являются общими, и длительности их выдержки при тепловом старении достаточно близки. Установлено, что для получения надежных результатов при приемлемых периодах выдержки степень ускорения старения должна быть не менее 100 (1000÷1750 часов старения соответствуют 15÷25 годам эксплуатации в системах тепло-водоснабжения).

Теплостойкость и долговечность строительных и теплоизоляционных материалов

Легкость и компактность, санитарно-гигиеническая безопасность, высокая влагостойкость и эластичность, хорошие прочностные и теплоизоляционные свойства в совокупности с мелкоячеистой пористой структурой позволяют считать пенополиэтилен одним из наиболее эффективных теплоизоляционных материалов, превосходящих по ряду показателей минераловатную изоляцию, пенополиуретан и пенополистирол [8,9]. Для уточнения и расширения области применения эффективной теплоизоляции из вспененного полиэтилена важны не столько исходные прочностные и теплоизоляционные показатели, сколько стабильность этих и других показателей в процессе эксплуатации, формостабильность теплоизоляции при отсутствии растрескивания или спекания материала.

Зависимость теплостойкости, долговечности и других свойств от длительности эксплуатации или ускоренного старения для вспененного полиэтилена изучена недостаточно. Изменение свойств эластичного пенополиэтилена протекает несколько иначе, нежели у пенополиуретана. Для пенополиуретана старение характеризуется, в основном, изменением прочности на сжатие [2,3], причем, допустимым считается снижение прочности на 50% от исходного значения.

Для полиэтиленовых напорных труб согласно DIN 16892 [4] имеется зависимость испытательного давления:

$$P = \frac{2S_{\min} \cdot \delta}{D - S_{\min}}$$

где: D - внешний диаметр трубы;

S_{\min} - толщина стенки трубы;

δ - напряжение при испытании при заданной температуре.

Трубы могут иметь требуемую долговечность не менее 10÷25 лет, если выдержат в течение 1 часа при 20°С испытание при давлении 14,7 МПа, либо в течение 170 часов при 20°С давление 4,7 МПа, либо в течение 1000 часов при 90°С давление 3,5 МПа. Связь допустимого давления, температуры и срока эксплуатации для напорных полиэтиленовых труб может быть проиллюстрирована данными табл.1.

Температура, °C	Срок службы*, лет	Допустимое рабочее давление для труб PN 12.5
20	1	13.7
	5	13.3
	10	13.2
	25	13.1
	50	12.5
50	1	9.7
	5	9.3
	10	9.3
	25	9.2
	50	9.1
80	1	6.5
	5	6.4
	10	6.3
	25	6.3
95	1	5.7
	5	5.5
	10	5.4

* Без воздействия УФ-излучения

Более показательными являются ускоренные испытания при наибольших допустимых температурах. Время ускоренных испытаний меньше времени предполагаемой эксплуатации на 2 порядка (в 100 раз). Это позволяет достаточно быстро и надежно прогнозировать долговечность материала при заданной температуре.

Для латексно-каучуковых материалов [5] используется метод ускоренного теплового старения (в частности, выдержка 1320 часов при 40°C). Температурная зависимость скорости окисления каучуков описывается уравнением Аррениуса:

$$K = A_e - \frac{E}{R \cdot T}$$

где:

K - константа скорости, характеризующая изменение показателя при старении;

E - кажущаяся энергия активации процесса старения, кал/моль;

T - температура, °К;

R - газовая постоянная;

A_e - постоянная величина.

Формула расчета срока службы резин может быть выражена следующим соотношением:

$$l_g \frac{t_p}{t_{уск.ст.}} = \frac{E}{4,6} \cdot \frac{T_{уск.ст.} - T_p}{T_{уск.ст.} \cdot T_p}$$

где:

E - энергия активации процесса старения, кал/моль (в зависимости от температуры находится в пределах 12000÷20000 кал/моль)

$T_{уск.ст.}$ - температура ускоренного старения, К;

T_p - средняя температура эксплуатации, К;

$t_{\text{уск.ст.}}$ - время, за которое достигается определенное значение выбранного показателя при ускоренном старении, сутки;

t_p - время, за которое достигается определенное значение показателя при температуре эксплуатации.

При испытаниях на ускоренное старение латексного покрытия (11,5 суток при 100°C) в ГУП НИИМосстрой было установлено, что срок службы этого материала составил (с коэффициентом запаса 1,5) около 20 лет.

Для пенополистирола [6] в ходе исследования его старения при эксплуатационных и повышенных температурах предложена следующая формула оценки долговечности:

$$\tau_{T_1} = \tau_{T_2} \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

где:

τ_{T_1} и τ_{T_2} - момент времени наступления заданного значения контролируемого параметра при температурах T_1 и T_2 ;

E - энергия активации процесса разрушения;

R - универсальная газовая постоянная.

По этой зависимости можно определить сроки естественного старения, зная сроки старения при повышенной температуре.

Согласно рекомендациям [7] АКХ им. Памфилова по оценке безремонтного срока эксплуатации теплоизоляции (долговечности) время испытаний до 1000 часов ($\approx 1,5$ месяца) с изотермической выдержкой образцов при повышенных температурах соответствует 15 годам эксплуатации, до 1750 часов – 25 годам, что близко к амортизационному сроку эксплуатации зданий.

С учетом эластичности пенополиэтилена изменение его прочностных показателей в ходе ускоренных испытаний (особенно прочности при сжатии) не является решающим для определения долговечности. Эксплуатационными характеристиками пенополиэтилена, как теплоизоляционного материала, являются коэффициент теплопроводности и толщина защитного слоя материала (т.е. его термическое сопротивление). При изменении плотности и пористости материала эти величины также могут изменяться.

По сравнению с пенополистиролом, отличающимся хрупкостью и меньшей прочностью на разрыв, а также несколько большим водопоглощением, пенополиэтилен может быть значительно более долговечным, поэтому для него целесообразно ориентироваться на большую величину выдержки при старении, чем для латексных и полистирольных материалов.

Методика исследований

Методика ускоренных испытаний материала ЭНЕРГОФЛЕКС® на длительную теплостойкость и долговечность включила в себя проведение многофакторного исследования характеристик при повышенных температурах, близких к предельно допустимым, и сроках выдержки до 1000÷1750 часов. Такие испытания позволили оценить и объяснить поведение пенополиэтилена в ходе деструкции при повышенных температурах, уточнить методики определения долговечности, обосновать длительную теплостойкость и долговечность пенополиэтилена, а также определить области его применения.

В ходе испытаний определялись следующие показатели материала:

- плотность;
- влагопоглощение (по объему за 24 часа);
- прочность на растяжение;
- относительное удлинение при разрыве;
- тепловая усадка (в продольном направлении);
- коэффициент теплопроводности;
- снимались термограммы партий испытанного материала (ДТА).

Плотность определялась на образцах 100 x 100 x 10 мм путем измерения размеров и веса, а затем вычисления объема и плотности.

Влагопоглощение определялось по ГОСТ 15588-86 образцов 100 x 100 x 10 мм при погружении в воду не менее чем на 20 мм.

Прочность на растяжение, относительное удлинение в продольном направлении определялись на образцах 150 x 25 мм по ГОСТ 14236, количество близнецов – не менее 3-х.

Тепловая усадка определялась на образцах размером 150 x 50 мм с рабочим участком длиной 100 мм, отмеченным реперами. Количество близнецов - 3 шт. Усадка вычислялась после точного замера длины образцов до выдержки и после выдержки в термостате при заданной температуре 60, 70, 80, 90 и 100°С в течение 2-х часов. Кратковременная тепловая усадка после выдержки 2 часа близка к величине усадки, наблюдаемой после выдержки 1000÷1750 часов при изотермически повышенной температуре. При этом соотношение кратковременной и длительной усадки – от 1:1 до 1:2. Допустимой можно считать усадку не более 2÷3%.

Коэффициент теплопроводности плоских образцов можно определять несколькими способами:

- Методом стационарного теплового потока по ГОСТ 7046-86 на образцах 250 x 250 x 30 мм, используя, при необходимости, три слоя образцов ЭНЕРГОФЛЕКС® толщиной 10 мм каждый и определяя теплопроводность при 20±2°С;
- На приборе типа ANACON, который определяет К-фактор при температуре с холодной стороны камеры +9°С и температуре с ее горячей стороны +38°С. При этом теплопроводность измеряется при средней температуре изоляции +23°С. Образцы в этом случае должны иметь размеры 200 x 200 x 20 мм (можно два слоя образцов ЭНЕРГОФЛЕКС® толщиной 10 мм);
- Для достижения сравнимости данных при серии испытаний возможно применение метода с использованием теплового стенда голландской фирмы SOLMERS. Стенд представляет собой трубу Ø108 мм, через которую прокачивается горячая кремнийорганическая жидкость. Температура поверхности трубы поддерживается на заданном уровне автоматическим регулирующим устройством.

В данном исследовании использовался именно такой метод. На трубе устанавливались полосы материала размером 200 x 300 x 10 мм. Замерялись: толщина теплоизоляции, температура поверхности изоляции, температура поверхности трубы и величина тепловых потерь (с помощью тепломера типа ИТП-9). Затем вычислялся коэффициент теплопроводности. Размеры стенда позволяют установить все серии испытуемых образцов и одновременно определить все коэффициенты теплопроводности. На поверхности трубы устанавливалась температура 70°С. Определялась температура на поверхности изоляции 30±2°С. В данном случае, за среднюю температуру изоляции принималась величина 50±2°С, и вычислялась величина теплопроводности при этой температуре. Для повышения надежности результатов испытывались не менее 3-х образцов-близнецов, и в качестве эталона использовались образцы с известной теплопроводностью.

Для установления химических и физико-химических изменений фазового состава пенополиэтилена проводился анализ партий материала на дериватографе, записывающем график изменения температур, массы и деформаций усадки материала (дилатометрическую кривую). По величине экзотермических и эндотермических эффектов, учитывая одновременное изменение массы проб материала, было установлено изменение фазового состава (затраты тепла на плавление, полимеризацию и деполимеризацию, разложение компонентов) материала.

Ускоренные испытания длительной теплостойкости и долговечности

Партии образцов ЭНЕРГОФЛЕКС® в ходе ускоренных испытаний подвергались изотермическому прогреву в течение до 1000 и 1750 часов (2,5 месяца) в пяти термостатах, где поддерживалась температура 60, 70, 80, 90 и 100°С. Показатели материала определялись до испытаний (исходные показатели), а затем через 1000 и 1750 часов выдержки.

Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 2.

Испытание долговечности (термостойкости) пенополиэтилена ЭНЕРГОФЛЕКС®

Показатели	Ед. изм.	Температура выдержки						Выдержка, часов
		20	60	70	80	90	100	
Плотность	кг/м ³	22,5	22,9	24,9	28,5	25,1	31,3	1000
	%	100,0	101,7	110,6	126,7	111,6	139,1	
	кг/м ³	22,5	24,1	25,0	30,0	26,5	34,7	1750
	%	100,0	107,1	111,1	133,3	117,8	154,2	
Толщина	мм	10,7	10,7	11,1	10,0	9,4	8,8	1750
	%	100,0	100,0	103,7	93,5	87,9	82,2	
Прочность на растяжение	МПа	0,21	0,17	0,18	0,18	0,13	0,14	1000
	%	100	81	86	86	62	67	
	МПа	0,21	0,21	0,21	0,18	0,16	0,14	1750
	%	100	100	100	86	76	67	
Относительное удлинение при разрыве	Δl %	75,9	46,2	54,1	56,9	24,0	22,4	1000
	%	100	61	72	75	32	30	
	Δl %	75,9	45,0	64,1	35,1	26,2	17,0	1750
	%	100	59	85	46	35	23	
Тепловая усадка	Δl %	0	0,2	0,7	3,2	6,3	12,3	2
	Δl %	0	0,5	1,3	12,9	6,6	12,8	1000
	Δl %	0	1,9	2,5	15,5	12,5	13,5	1750
Водопоглощение по объему, 24 часа	%	0,12	0,77	0,92	0,63	0,87	0,89	1000
	%	0,12	1,68	1,66	1,30	1,50	1,68	
Водопоглощение по объему, 7 суток	%	0,12	5,48	4,15	3,80	4,40	7,71	1750
Коэффициент теплопроводности (стенд)	Вт/(м·К)	0,0450	0,0490	0,0495	0,0490	0,0483	0,0493	1000
	%	100	109	110	109	107	110	
	Вт/(м·К)	0,0440	0,0468	0,0438	0,0393	0,0388	0,0376	1750
	%	100	106	100	89	88	86	
Коэффициент теплопроводности (ANACON)	Вт/(м·К)	0,0430	0,0440	0,0430	0,0422	0,0415	0,0400	1750
	%	100	101	100	99	97	93	
ДТА эндотермия	Min	-105	-106	-116	-112	-115	-119	1000
ДТА экзотермия	Max	+235	+233	+238		+234		
		+375	+388	+380		+370		

На основании полученных параметров, можно сделать следующие выводы о поведении материала при ускоренном старении.

Плотность.

Как видно, плотность пенополиэтилена заметно возрастает, увеличиваясь на 5-10% после выдержки при 60-70°C и на 30-50% после выдержки при 80-100°C. Происходит некоторая осадка и уплотнение материала, причем за счет этого коэффициент теплопроводности может не ухудшаться, т.к. наименьшая его величина достигается не при минимальной (20-30 кг/м³), а при несколько более высокой плотности (40-80 кг/м³).

Прочность на растяжение и относительное удлинение.

Изменение величин прочности на растяжение и, особенно, относительного удлинения при разрыве является наиболее чувствительной характеристикой старения и охрупчивания материала.

После выдержки при максимальных допустимых температурах (80-100°C) прочность на растяжение пенополиэтилена снижается на 30-40%. Увеличение времени выдержки с 1000 до 1750 часов практически не влияет на прочность, т.к. скорость старения со временем снижается.

Для латексно-каучуковых материалов [5] предельно допустимой степенью старения принято снижение относительного удлинения на 50% от первоначального значения. Для пенополиэтилена показатель относительного удлинения при разрыве снизился на 15-40% при температурах до 70°C и на 50-75% при температурах 80-100°C.

Следует отметить, что показатели прочности на разрыв и, особенно, относительного удлинения для пенополиэтилена на являются практически значимыми, но даже после длительной выдержки они уменьшаются менее чем на 50 и 75% соответственно.

Тепловая усадка

Важной характеристикой является тепловая усадка пенополиэтилена, определяемая путем замера деформаций после выдержки при заданных температурах. Она определялась после выдержки 2 часа (стандартная), а также после длительной выдержки 1000 и 1750 часов (длительная фактическая).

Как видно из таблицы, величины усадки при стандартной и длительной выдержке близки, отличаясь в большинстве случаев друг от друга не более чем в два раза.

В области температур 60-70°C усадка невелика и меньше допустимой величины (1-3%). При температуре 80°C стандартная тепловая усадка находится на границе допустимой и составляет 3,2%. При температурах выше 80°C величины усадки выше допустимого предела.

Для образцов, выдержанных до 1000 часов при температурах 80, 90 и 100°C тепловая усадка находится в пределах 6-12%, а после выдержки в течение 1750 часов (при тех же температурах) она достигает 12-15%, т.е. несколько возрастает, хотя форма материала, в основном, сохраняется, и деформации стабилизируются.

Для обеспечения формостабильности пенополиэтилена допустимыми можно считать температуры до 70-80°C. Большие температуры до 100°C материал может выдержать лишь кратковременно.

Влагопоглощение

Суточное водопоглощение образцов материала, выдержанных в пределах температур 60-100°C, отличается мало и составляет 0,8-0,9% по объему после выдержки 1000 часов и 1,3-1,7% после выдержки 1750 часов. После теплового старения водопоглощение при длительном воздействии воды (7 суток) возрастает, составляя 4-7%. Однако, в целом, в ходе теплового воздействия и старения водопоглощение остается стабильным.

Теплопроводность

Исходная величина теплопроводности при 50°C составила 0,045 Вт/(м·К), в то время как при 20°C она соответствовала 0,041 Вт/(м·К).

После выдержки при 60-100°C в течение 1000 часов коэффициент теплопроводности увеличился на 7-10% и составил 0,048-0,050 Вт/(м·К).

После выдержки 1750 часов при испытании на стенде коэффициент теплопроводности изменялся в пределах 107-85% от исходной величины. Снижение теплопроводности и улучшение теплозащитных свойств, наблюдающееся в определенный период ускоренного старения при повышенных температурах, может быть объяснен усадкой и уплотнением материала, а также улучшением качества микропористой структуры пенополиэтилена.

Такой же характер изменения коэффициента теплопроводности наблюдается для серии образцов, испытанных на приборе ANACON. Изменение теплопроводности находится в пределах от 3-7% (до 70°C) и до 10-13% (до 100°C). Результаты измерений, выполненных на стенде и на приборе ANAKON, в основном, совпадают. Максимальные отклонения определений теплопроводности, выполненных параллельно, составляют 6%.

В целом, изменение коэффициента теплопроводности носит ограниченный характер и значительно меньше, чем для пенополиуретанов и пенополистиролов. Для пенополиэтилена изменение теплопроводности в процессе теплового старения лимитирующим фактором не является. С учетом допустимого предельного изменения λ , составляющего по различным источникам 20-25% от исходной величины, показатели этих изменений для вспененного полиэтилена в 2-4 раза меньше. Фактическое значение λ в процессе теплового воздействия зависит от соотношения старения и охрупчивания, ведущего к повышению λ , и некоторой усадки и уплотнения, способного заметно улучшить λ за счет качества пористой структуры. Последнее явление для таких материалов, как пенополистирол, не наблюдается.

Термогравиметрический анализ

Пенополиэтилен характеризуется рядом эндотермических и экзотермических эффектов:

- эндотермическим эффектом при 105-119°C, связанным с плавлением полиэтилена;
- экзотермическим эффектом при 230-238°C, связанным с полимеризацией (деполимеризацией) полиэтилена
- экзотермическим эффектом при 380°C, связанным с термическим разложением полиэтилена.

Для проб, взятых из образцов пенополиэтилена после выдержки при повышенных температурах 60-100°C, были сняты термограммы. На основании сравнения термограмм можно отметить несколько изменений в свойствах материала.

Эндотермический эффект для различных температурных модификаций пенополиэтилена сдвигается от 105°C (исходный без тепловой обработки) до 119°C, мало изменяясь по величине за счет дополнительного структурирования материала при тепловой выдержке.

Экзотермический эффект при 230-238°C увеличивается по интенсивности, особенно для выдержки при 100°C, несколько сдвигаясь в сторону меньших температур. Вероятно, величина молекулярной массы при повышенных температурах может несколько возрасти.

Экзотермический эффект при 336-338°C остается практически постоянным и уменьшается при 100°C. Это связано с деструкцией пенополиэтилена, особенно при 100°C.

Судя по результатам этого анализа, пенополиэтилен достаточно стабилен, и изменения его свойств связаны не с химическими переходами, а с изменением микропористой структуры и его частичным спеканием.

Методические особенности исследования долговечности пенополиэтилена

Проведенные испытания показали, что наиболее чувствительной характеристикой старения вспененного полиэтилена является деформация при растяжении и, в меньшей степени, прочность на растяжение. Вместе с тем, для оценки эксплуатационного срока использования для пенополиэтилена эти показатели основными не являются.

Важной характеристикой является изменение плотности материала, которое не должно превышать 50% во всей области применения и быть не более 10-20% в области длительного применения.

Основной характеристикой температурной области использования пенополиэтилена является тепловая усадка, определяемая путем выдержки в течение 2 часов при заданной температуре. Эта нормативная тепловая усадка может быть в 1-2 раза ниже долговременной, определяемой при выдержке 1000-1750 часов. Допустимой следует считать усадку $\approx 3\%$.

Водопоглощение мало изменяется в ходе теплового старения и не является лимитирующим фактором при оценке долговечности вспененного полиэтилена.

Коэффициент теплопроводности может как увеличиваться, так и снижаться. Теплозащитные показатели пенополиэтилена по стабильности лучше, чем у пенополистирола.

Химический состав пенополиэтилена является достаточно стабильным и в ходе старения изменяется мало.

При оценке долговечности материала из вспененного полиэтилена его выдержку можно ограничить максимальной температурой долговременного применения, а также несколько большей и несколько меньшей температурами. Длительность испытаний установить 1750 часов, что обеспечивает эксплуатационную пригодность пенополиэтилена порядка 20-25 лет при коэффициенте ускоренного старения порядка 100.

Оценка долговечности теплоизоляции ЭНЕРГОФЛЕКС®

Согласно научно-техническому отчету ГУП НИИМосстрой [1] пенополиэтилен ЭНЕРГОФЛЕКС® обладает длительной теплостойкостью до 70-80°C и долговечностью в этой температурной области до 20-25 лет эксплуатации.

ЭНЕРГОФЛЕКС® выдерживает кратковременное воздействие (до суток) повышенных температур до 100°C без значительных повреждений и разрушений.

Немодифицированный (несшитый) пенополиэтилен ЭНЕРГОФЛЕКС® в установленной температурной области применения по основным характеристикам близок к модифицированному (физически сшитому) пенополиэтилену ИЗОЛОН® и обладает достаточно благоприятными свойствами.

Список использованной литературы

1. Ф.С.Белавин, А.Г.Нейман, В.Г.Петров-Денисов. Методические исследования долговечности пенополиэтилена. М. НИИМосстрой. 2002 г.
2. Прогнозирование поведения ППУ применительно к условиям длительного использования в строительных конструкциях. А.Г.Дементьев. Сб. Механика композитных материалов. 1990 г
3. ГОСТ 9.707-81. Материалы полимерные. Испытания на климатическое старение.
4. DIN 16892. Трубы из структурированного полиэтилена. Общие требования по качеству и испытаниям. 1995 г.
5. Э.М.Спектор, Г.П.Багинская, Н.К.Яковенко. Определение срока службы латексных покрытий при воздействии тепла и кислорода воздуха по результатам ускоренного теплового старения. Сб. №42 Полимерные строительные материалы. М. ВНИИСтройполимер. 1975 г.
6. Ю.Д.Ясин, В.Ю.Ясин, А.В.Ли. Пенополистирол. Ресурсы и старение материала. Долговечность конструкций. Ж. Строительные материалы №3. 2002 г.
7. Методические рекомендации по оценке защитных свойств антикоррозионных покрытий для труб тепловых сетей бесканальных и канальных прокладов. М. АКХ им. Памфилова. 1978 г.
8. Ф.С.Белавин, А.В.Сладков. Исследование теплопроводности пенополиэтилена. М. НИИМосстрой. 2001 г.
9. Ф.С.Белавин, А.В.Сладков, В.Г.Петров-Денисов. Исследование влагофизических свойств пенополиэтилена. М. НИИМосстрой. 2002 г.