

6. Салганик Р. Л. // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. № 5. С. 1336.
7. Бартенев Г. М., Савин Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2757.
8. Гиляров В. Л., Петров В. А. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 2. С. 472.
9. Мелькер А. И., Михайлин А. И., Атрошенко Ю. К. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 12. С. 887.
10. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., 1971. С. 415.
11. Салганик Р. Л., Случкер А. И., Айдаров Х. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27.XI.1986

УДК 541.64:620.193.91

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОГНОЗНЫХ ФУНКЦИЙ ПРИ СТАРЕНИИ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ В ГРУНТЕ

Дементьев А. Г., Тараканов О. Г., Гуров Е. А.,
Орлов В. А., Пригожин М. И., Прусакова И. М.

Исследование механизма старения полимеров и связи его с изменением физико-механических характеристик уделяют большое внимание [1]. В этой проблеме особое значение имеет так называемое физическое старение, вызванное влиянием физических процессов на стабильность свойств полимеров [2, 3]. Менее изучены особенности физического старения вспененных полимеров на уровне ячеистой структуры применительно к различным условиям использования. В частности, применение пенополиуретанов (ППУ) в грунте, например, для теплоизоляции тепловых сетей и магистральных трубопроводов при бесканальной прокладке, делает важной задачу прогнозирования поведения ППУ при длительном старении в рассматриваемых условиях [4, 5]. Однако в литературе такие данные весьма ограничены [4–6]. Поэтому цель настоящей работы – исследование стабильности ППУ при старении в грунте и моделирование прогнозных функций изменения прочности пенопластов на требуемый для практики срок до 30–60 лет.

Исследовали жесткий пенополиуретан ППУ-17Н, получаемый на основе полиэфиров, воды, полизиозианата в присутствии катализаторов, эмульгаторов и других необходимых добавок. Получение исследованного ППУ и его характеристика приведены в работах [4, 6]. Старение пенопласта изучали в торфяно-болотистом, глинистом, песчаном водонасыщенном грунте по методике, описанной в работе [6]. Испытания на старение проводили в климатических камерах типа КТВ-0,4-155. Экспонирование ППУ проводили стандартными образцами в форме куба размерами 30×30×30 мм³ для контроля прочности при сжатии, а также в форме двойной лопаточки с размерами в рабочей части 3×13×50 и 15×15×50 мм³ для контроля прочности при растяжении. Механические характеристики ППУ определяли на универсальной разрывной машине БРП-5-3. Каждая экспериментальная точка вычислялась как среднее для 3–5 образцов; ошибка не превышала 6% при доверительной вероятности 0,95. Обработку кинетических кривых проводили минимизацией методом конфигураций на ЭВМ. При старении в различных грунтах были получены близкие результаты, поэтому в статье представлены данные по старению ППУ-17Н только в водонасыщенном глинистом грунте.

Экспонирование ППУ в естественных условиях старения проводили в пойме реки Клязьмы брусками размером 170×70×40 мм³ с сохранением поверхностной технологической пленки на лицевой стороне. Образцы закладывали на глубину 1,2 м. Глубина промерзания грунта на всех полиграх не превышала 1,0 м. Грунтовые воды на всех полиграх ежегодно в течение 6–12 месяцев располагались на уровне не ниже 1 м.

На рис. 1 представлена кинетика изменения прочности при сжатии σ_c и растяжении σ_p ППУ-17Н с кажущейся плотностью 70 кг/м³ при старе-

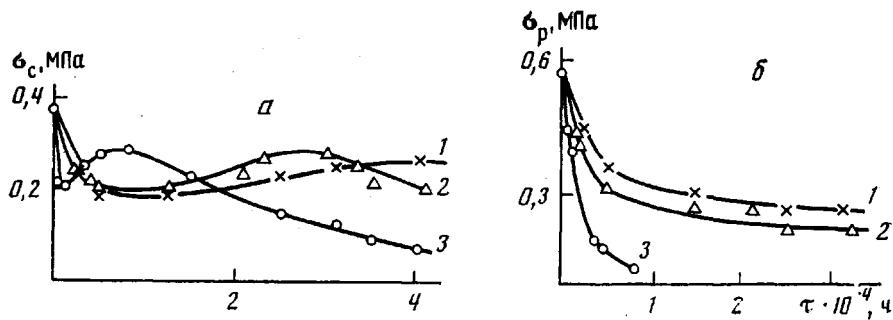


Рис. 1

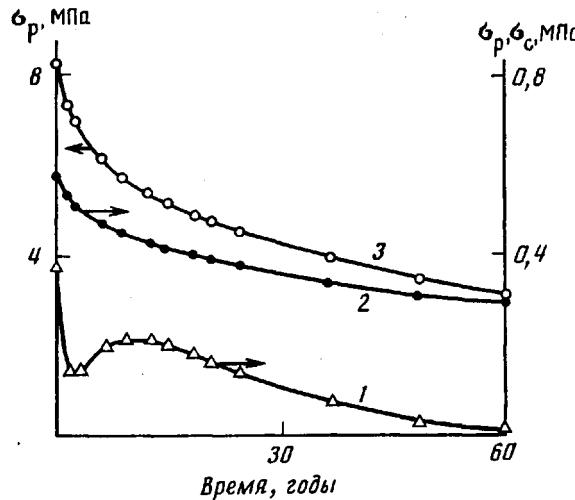


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости прочности при сжатии (а) и растяжении (б) ППУ-17Н ($\gamma=70$ кг/м³) от длительности старения в водонасыщенном глинистом грунте при 313 (1), 323 (2) и 343 К (3)

Рис. 2. Прогнозные функции изменения σ_c (1) и σ_p (2, 3) образцов ППУ с кажущейся плотностью 70 (1, 2) и 420 кг/м³ (3) при старении в водонасыщенном грунте для умеренно холодного климата

ния в водонасыщенном глинистом грунте. Из представленных данных видно, что различные механические характеристики ППУ при старении изменяются не одинаковым образом. Так, представленные на рис. 1 кинетические кривые изменения σ_c в исследованном температурно-временном интервале описываются уравнением типа

$$\sigma_c = \sigma_1 + \sigma_2 \exp \left[-K_2^0 \tau^n \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right) \right] - \sigma_3 \exp \left[-K_3^0 \tau \exp \left(-\frac{E_3}{RT} \right) \right] + \sigma_4 \exp \left[-K_4^0 \tau \exp \left(-\frac{E_4}{RT} \right) \right], \quad (1)$$

где K_2^0 — постоянная, равная $3,68 \text{ ч}^{-1,725}$; K_3^0 и K_4^0 — постоянные, равные $6,0 \cdot 10^4$ и $1,35 \cdot 10^2 \text{ ч}^{-1}$; σ_1 — σ_4 — постоянные, равные 0,01; 0,29; 0,23 и 0,31 МПа; n — показатель степени, равный 1,725; T — температура старения, К; τ — длительность старения, ч; R — универсальная газовая постоянная; $E_2=55,4$, $E_3=53,2$, $E_4=32$ — значения эффективной энергии активации, кДж/моль.

При этом общий коэффициент корреляции математической модели (1) и опытных данных равен 0,9519, а среднее квадратичное отклонение составило 0,023, что свидетельствует о хорошем их соответствии.

Снижение σ_c на начальном участке кривых старения вызвано прежде всего снижением кажущейся плотности γ ППУ на этой стадии, поскольку известно [4], что прочность легких пенопластов связана с γ квадратичной зависимостью. Действительно, увеличение объема стандартных образцов

толщиной 30 мм достигло 30% и было вызвано релаксацией деформации пенопласта под действием перепада давления газа внутри и снаружи замкнутых ячеек. На этой стадии старения на снижение σ_c оказывается также пластифицирующее влияние сорбируемой ППУ воды [6], однако оно невелико в сравнении с влиянием изменения γ .

Увеличение σ_c на втором участке кривых обусловлено увеличением γ пенопласта вследствие некоторого уменьшения размеров образцов из-за релаксации деформации при снятии внутренних напряжений в ППУ, а также выравнивания перепада давления газа внутри и снаружи замкнутых ячеек [7]. Причинами выравнивания перепада давления газа являются диффузия фреона из ППУ через замкнутые стенки ячеек, частичное разрушение стенок замкнутых ячеек на глубоких стадиях процесса, растворение фреона в полимере – основе. Снижение σ_c на третьем участке кривых старения связано с термогидролитической деструкцией ППУ.

Из рис. 1, б видно, что зависимость прочности при растяжении ППУ-17Н от длительности старения в водонасыщенном глинистом грунте не экстремальна и в исследованном температурно-временном режиме испытаний описывается формулой

$$\sigma_p = \sigma_1 + \sigma_2 \exp \left[-K_2^0 \tau^n \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right) \right], \quad (2)$$

где σ_1 и σ_2 – постоянные, равные 0,10 и 0,48 МПа; $n=0,558$ – показатель степени; K_2^0 – постоянная, равная $1,683 \cdot 10^4$ ч $^{-0,558}$; $E_2=40$ – эффективная энергия активации, кДж/моль.

При этом общий коэффициент корреляции математической модели (2) и опытных данных оказался равным 0,958, а среднее квадратичное отклонение составило 0,042.

Наблюдаемое монотонное снижение σ_p при старении ППУ ППУ-17Н в грунте объясняется упомянутой выше деструкцией полиуретана при гидролизе. Почти полное отсутствие экстремальной зависимости на кинетических кривых (в сравнении с рис. 1, а) связано с влиянием масштабного фактора образцов. Так, образцы, испытываемые на растяжение, имели толщину 15 мм, а фактическая толщина по замкнутым ячейкам была еще меньше из-за разрушенных с поверхности ячеек при вырезке образцов. В результате быстрого выравнивания перепада давления газа в замкнутых ячейках таких образцов относительное изменение их поперечного сечения было в 3–5 раз меньше в сравнении с образцами, испытывавшимися на сжатие.

Близкие результаты были получены при контроле прочности при растяжении аналогичного защитного ППУ с $\gamma=420$ кг/м³ при старении в водонасыщенном глинистом грунте

$$\sigma_p = \sigma_1 + \sigma_2 \exp \left[-K_2^0 \tau^n \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right) \right], \quad (3)$$

где σ_1 и σ_2 – постоянные, равные 1,0 и 7,3 МПа; $n=0,542$ – показатель степени; K_2^0 – постоянная, равная $1,545 \cdot 10^3$ ч $^{-0,542}$; E_2 – эффективная энергия активации, равная 33,438 кДж/моль. При этом общий коэффициент корреляции математической модели (3) и опытных данных оказался равным 0,9887, а среднее квадратичное отклонение составило 0,341.

Глубина прокладки трубопроводов превышает глубину промерзания грунта, поэтому вполне оправдано при установлении прогнозной функции не рассматривать оттаивание и промерзание ППУ. Однако учитывая влияние неизотермических условий старения в грунте, примем в качестве примера для умеренно холодного климата значение эквивалентной температуры старения равным эквивалентной температуре для воздуха [8]. Рассчитанные по формулам (1)–(3) прогнозные функции при старении ППУ в грунте на срок до 60 лет представлены на рис. 2. Видно, что проч-

ность ППУ в течение 30 лет сохраняется на довольно высоком уровне, в то время как на более глубоких стадиях старения (до 60 лет) σ_c резко падает. Отмеченное более резкое падение σ_c в сравнении с σ_p на глубоких стадиях старения можно объяснить снижением вклада упругого действия газа в замкнутых ячейках при сжатии образцов из-за частичного разрушения тонких стенок ячеек ППУ. Действительно, коэффициент Пуассона легких ППУ при больших деформациях сжатия (соответствующих деформациям при σ_c) имеет значение, близкое к нулевому, в то время как при деформациях растяжения он близок к 0,5 [4], что подтверждает слабое влияние изменения давления газа в ячейках на величину σ_p пенопласта.

Результаты испытаний в естественных условиях старения при 10-летнем хранении на глубине 1,2 м привели к следующим значениям σ_p : при старении в торфяно-болотистом грунте 0,24, песчаном 0,25, глинистом 0,27 МПа (исходная прочность $\sigma_c=0,22$ МПа). Очевидно, что после 10 лет старения в грунте на всех полигонах σ_c у ППУ-17Н в пределах погрешности испытания сохранились на исходном уровне. При этом изменение объема образцов через 10 лет не превысило 1%, что также находилось в пределах погрешности измерения этого параметра.

На первый взгляд эти результаты противоречат данным по прогнозированию изменения прочности при сжатии на рис. 2. Однако при учете упомянутой выше поправки на изменение до 30% кажущейся плотности ППУ-17Н через 10 лет старения в свободном виде для прогнозной функции приведенная прочность также оказывается близкой к исходному значению. Следовательно, моделирование прогнозных функций позволяет прогнозировать изменение прочности ППУ при старении в грунте до 30–60 лет как в свободном виде, так и при сохранении у ППУ поверхностной технологической пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпухин О. Н. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 8. С. 1523.
2. Перепелкин К. Е. Самопроизвольное спонтанное ориентирование и удлинение химических волокон и пленок: Промышленность хим. волокон. Обзорная информация. М., 1980.
3. Цванкина А. Л., Дубовик И. И., Неверов А. Н., Папков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1168.
4. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г. Структура и свойства пенопластов. М., 1983. 172 с.
5. Симпозиум фирмы Байер по изоляции труб полиуретаном. Владимир, 1986. 185 с.
6. Дементьев А. Г., Невский Л. В., Гуров Е. А. // Пласт. массы. 1980. № 6. С. 29.
7. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г. // Механика композитных материалов. 1982. № 3. С. 558.
8. Гойхман Б. Д., Смехунова Т. П. // Физ.-хим. механика материалов. 1977. № 1. С. 92.

Научно-производственное
объединение «Полимерсинтез»

Поступила в редакцию
1.XII.1986

УДК 541.64:539.3

ТОПОГРАФИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИАРИЛАТСУЛЬФОНА

Шогенов В. Н., Орсаева И. М., Козлов Г. В.,
Микитаев А. К.

Процессы, происходящие при разрушении твердых тел, находят отражение во внешнем виде поверхности разрушения. Изучая поверхность, можно получить ценные данные, дополняющие теоретические исследования прочностных свойств материала, и высказать предположение о ме-