

УДК 678.01:539.1/3+019.391

Н.Р. Прокопчук, профессор; О.Я. Толкач, ассистент

### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ИЗОЛЯЦИИ ИЗ ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ТЕРМОИЗОЛИРОВАННЫХ ТРУБ

The developed technique differs by response, low material consumption, and broad propagation of underlying hardware. Using of the given method allows to reduce terms, to save materials and power resources at creation of new technologies and competitive production, and to execute incoming control of raw material, certification of off the shelf production and to reveal disturbance of technological modes of processing.

Тепловые сети централизованного теплоснабжения в последнее время в РБ монтируются из специальных стальных труб, предварительно термоизолированных. Такие трубы успешно применяются в Германии и других развитых странах уже более 20 лет. Они представляют собой трехслойную конструкцию: стальная труба, по которой транспортируется теплоноситель; оболочка из жесткого пенополиуретана (ППУ), выполняющая роль высокоэффективного теплоизолятора; труба из ПЭВД, выполняющая функцию наружной защиты от влаги и подземных солевых растворов.

Такие тепловые сети эксплуатируются в соответствии с регламентом, установленным в государственном стандарте Республики Беларусь «Трубы стальные, предварительно термоизолированные пенополиуретаном» (дата введения 2001-00-00) [1], или при постоянной температуре, не превышающей 120°C, или по температурному графику в отопительном сезоне с температурами от 106 до 150°C. В этой связи пенополиуретановая теплоизоляционная оболочка длительно находится при температурах выше 100°C, и, естественно, полимер подвержен тепловому старению. Состарившись, ППУ становится хрупким, целостность теплоизоляционной оболочки нарушается. Она крошится, образуются пустоты и уплотнения. При этом также может проплавляться и наружная оболочка из ПЭВД, что приведет к разгерметизации тепловой сети.

Качество тепловой изоляции из жесткой полиуретановой пены контролируется с помощью следующих показателей [1]: средний размер пор, количество закрытых пор, кажущаяся плотность пены, механическое напряжение, возникающее в пене после ее 10%-ной деформации, теплопроводность пены, водопоглощение ППУ, прочность на сдвиг трубной конструкции при 23 и 140°C, а также после длительного теплового старения. Последний показатель косвенно связан с долговечностью пены, но, к сожалению, не дает информации о сроке эксплуатации трубной конструкции, обусловленном старением ППУ. Кроме того, испытания на тепловое старение очень длительны: 3600 часов (150 суток) при 160°C; допускается сократить процесс старения пены до 1450 часов, увеличив температуру процесса до 170°C.

Поэтому одним из важнейших вопросов длительной эксплуатации таких систем является вопрос долговечности пенополиуретановой теплоизоляционной оболочки.

Настоящая работа посвящена разработке экспресс-метода определения расчетной долговечности пенополиуретановой оболочки. Метод основан на экспоненциальной зависимости, связывающей долговечность полимерного материала с энергией активации его термоокислительной деструкции и температурой эксплуатации:

$$\tau = 10^{aE+\beta} \times e^{E/RT} \quad (1)$$

При этом предэкспонента в уравнении типа Аррениуса зависит от параметра  $E$ , выраженного в кДж/моль, температура подставляется в градусах Кельвина, а универсальная газовая постоянная принимается равной  $8,31 \cdot 10^{-3}$  кДж/моль. Качество ППУ (химический состав, структура пены, способ межщепной сшивки и вспенивания) учитывается значением  $E$ ; чем оно больше, тем качество ППУ выше. Единственным эксплуатационным фактором является температура, которую можно принять равной температуре теплоносителя, так как стенка металлической трубы обладает хорошей теплопроводностью.

Энергия активации определяется быстро (за 4 часа) и надежно (с точностью  $\pm 2$  кДж/моль) расчетным путем по методу Бройдо через установление потери массы навески исследуемого материала, помещенной в тигель дериватографа, при изменении температуры с заданной постоянной скоростью в определенном интервале температур.

Вывод уравнения долговечности для пенополиуретанов в явном виде основывается на исследованиях понижения энергии активации термоокислительной деструкции  $\Delta E$  для специально подобранным ряда образцов этого полимера в процессе теплового старения в термощкафу при  $170^\circ\text{C}$  в течение 32 суток (табл. 1).

Таблица 1

Изменение параметра  $E$  в процессе теплового старения

Образец	$E_{\text{иск}}$	$E_{\text{ст.}}$	$\Delta E$
	кДж/моль		
Пенополиуретан ППУ-345. ТУ 6-55-221-1436-96 ЗАО «Изопласт» (Владимир)	118	101	17
Жесткий ППУ. Бел-Изолит. Система трубопроводов для тепловых сетей	116	98	18
Бел-Изолит. Система трубопроводов для тепловых сетей	115	96	19
Жесткий ППУ. Полуцилиндры для изоляции трубопроводов	113	93	20
Жесткий ППУ (изготовлен по DIN 2440). LOGSTOR ROR (Германия)	111	90	21
Пенополиуретановая система для изготовления закрыто жесткого ячеистого пенопласта. Полиэфир Doltfoam TE 24202. Полиизоцианат Супрасек 5005. TCZ (Нидерланды)	104	80	24
Эластичный ППУ. Полиэфир Doltoped AF 55130. Полиизоцианат Suprasec X2433. ASA	102	77	25
Elastopor H2110/5. Пенополиуретановая система для изготовления закрыто жесткого ячеистого пенопласта. Elastogran (Германия)	100	74	26
Пенополиуретан ППУ-317М. ТУ 6-55-221-1472-90	97	70	27
Открыто ячеистый ППУ для производства холодной изоляции. ASA	96	69	27
Эластичный ППУ системы «Клайберит». «Клебхеми» (Германия)	96	68	28
Эластичный ППУ для мебели	90	60	30
Пенопласт полиизоциануратуретановый Изолан-18. ТУ 2254-002-32950341-98. ЗАО «Изопласт» (Владимир)	85	53	32
Пенопласт полиуретанизоциануратный Изолан-7П. ТУ 6-55-221-1443-98. ЗАО «Изопласт» (Владимир)	80	45	35

Анализ данных таблицы показывает, что с ростом  $E$  (увеличением стойкости к процессам термоокислительной деструкции) понижение энергии активации  $\Delta E$  вследствие проведенного теплового старения пенополиуретанов происходит линейно. На основании экспериментальных данных по снижению энергии активации  $\Delta E$  различных марок ППУ в конкретных условиях старения построена аналитическая зависимость (рис. 1), связывающая время старения (долговечность)  $\tau$ , энергию активации  $E$  и температуру и носящая экспоненциальный характер. Аппроксимация экспоненциальной зависимости производилась на ПЭВМ. Стандартная ошибка аппроксимации составляет 5%.

Из полученной зависимости были взяты исходные данные для математической обработки и нахождения методом наименьших квадратов коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  в уравнении долговечности для изделий из пенополиуретанов.

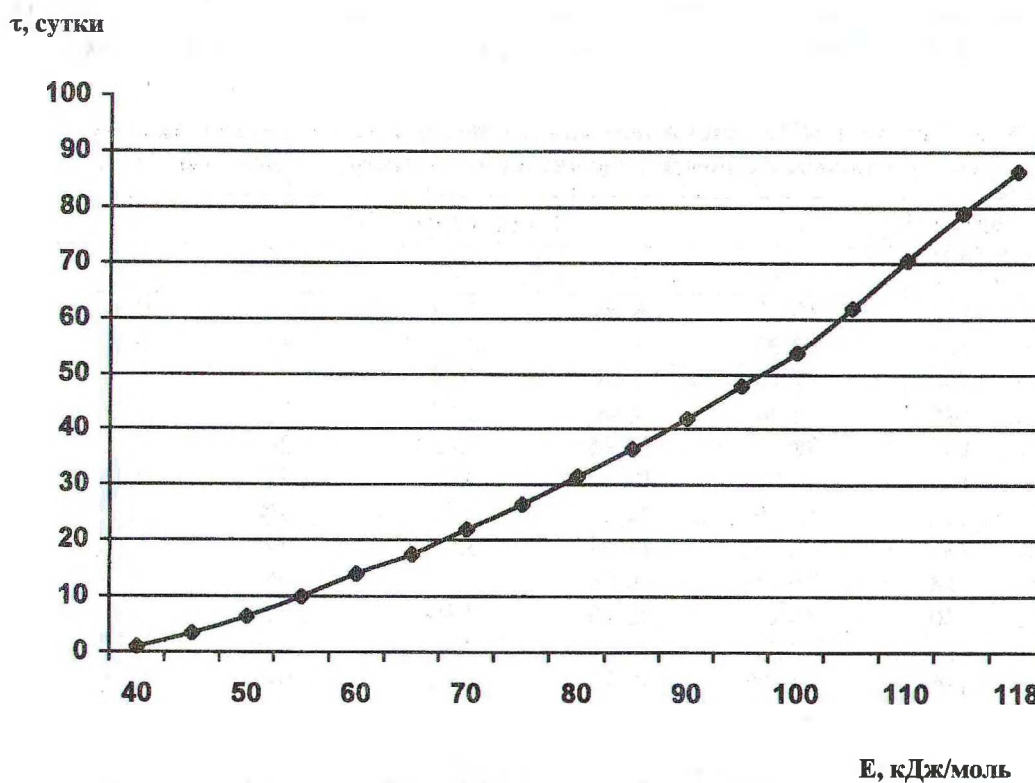


Рис. 1. Зависимость долговечности ППУ от энергии активации их термоокислительной деструкции при 170°C

Проведен анализ достоверности выведенного уравнения и базирующегося на нем экспресс-метода оценки долговечности пенополиуретановой теплоизоляции. Влияние температуры на долговечность ППУ учитывается в уравнении (1) с помощью множителя  $K_T$ . Например, долговечность ППУ- 345.ТУ 6-55-221-1436-96 ЗАО «Изопласт» (г. Владимир) в зависимости от температуры теплоносителя изменяется следующим образом:

$$\tau_{106} = 10^{-0,1009 \cdot 118 + 0,073} \times e^{118/3,149} = 76,18 \text{года}$$

$$\tau_{120} = 10^{-0,1009 \cdot 118 + 0,073} \times e^{118/3,266} = 19,86 \text{года}$$

$$\tau_{134} = 10^{-0,1009 \cdot 118 + 0,073} \times e^{118/3,382} = 5,75 \text{года}$$

$$\tau_{147} = 10^{-0,1009 \cdot 118 + 0,073} \times e^{118/3,49} = 1,94 \text{года}$$

$$\tau_{150} = 10^{-0,1009 \cdot 118 + 0,073} \times e^{118/3,515} = 1,54 \text{года}$$

Значения долговечности ППУ теплоизоляции в зависимости от качества пенополиуретана (марки, величины  $E$ ) и температуры эксплуатации сведены в табл. 2.

Таблица 2

Долговечность ППУ теплоизоляции в зависимости от энергии активации ее термоокислительной деструкции и температуры эксплуатации

Энергия $E$ , кДж/моль	Температура $T$ , °C				
	106	120	134	147	150
102	19,33	6,06	2,08	0,82	0,66
104	22,92	7,02	2,36	0,91	0,74
106	27,18	8,14	2,67	1,01	0,82
108	32,24	9,44	3,04	1,13	0,91
110	38,23	10,94	3,45	1,26	1,01
112	45,33	12,68	3,91	1,40	1,12
114	53,76	14,70	4,44	1,56	1,24
116	63,75	17,03	5,04	1,74	1,38
118	76,18	19,86	5,75	1,95	1,54
120	89,73	22,90	6,50	2,17	1,70
122	106,30	26,53	7,37	2,41	1,88
124	126,06	30,76	8,36	2,69	2,09
126	149,49	35,65	9,49	3,0	2,32

Срок службы ППУ теплоизоляции оценивается с учетом воздействия температур исходя из температурного графика теплоносителя применительно к различным климатическим зонам с использованием местных расчетных характеристик. Например, для теплопроводов, работающих по температурному графику тепловых сетей в отопительном сезоне средневропейской зоны, долговечность ППУ теплоизоляции рассчитывается по формуле (2)

$$\tau_{cp.} = \left[ \frac{t_{106}}{\tau_{106}} + \frac{t_{120}}{\tau_{120}} + \frac{t_{134}}{\tau_{134}} + \frac{t_{147}}{\tau_{147}} + \frac{t_{150}}{\tau_{150}} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где  $t$  — время (период) действия высоких температур на ППУ теплоизоляцию согласно принятому температурному графику работы теплопровода (в годах);  $\tau$  — долговечность ППУ при воздействии постоянной температуры (в годах).

По этой формуле были рассчитаны значения  $\tau_{\text{ср.}}$  для ППУ, разрушающихся с энергиями активации от 100 кДж/моль до 126 кДж/моль с шагом 2 кДж/моль. Например, для  $E=118$  кДж/моль  $\tau_{\text{ср.}}$  рассчитывали следующим образом:

$$\tau_{\text{ср.}} = \left[ \frac{0,8712}{76,18} + \frac{0,06849}{19,86} + \frac{0,03836}{5,75} + \frac{0,015}{1,95} + \frac{0,00685}{1,54} \right]^{-1} = 29,68 \text{ года}.$$

Получены следующие значения  $\tau_{\text{ср.}}$ : 8,36; 9,66; 11,14; 12,81; 14,77; 16,99; 19,51; 22,40; 25,72; 29,67; 33,85; 39,68; 44,29; 50,65. Данный набор значений  $E$  и  $\tau_{\text{ср.}}$  аппроксимировался экспоненциальной зависимостью (рис. 2).

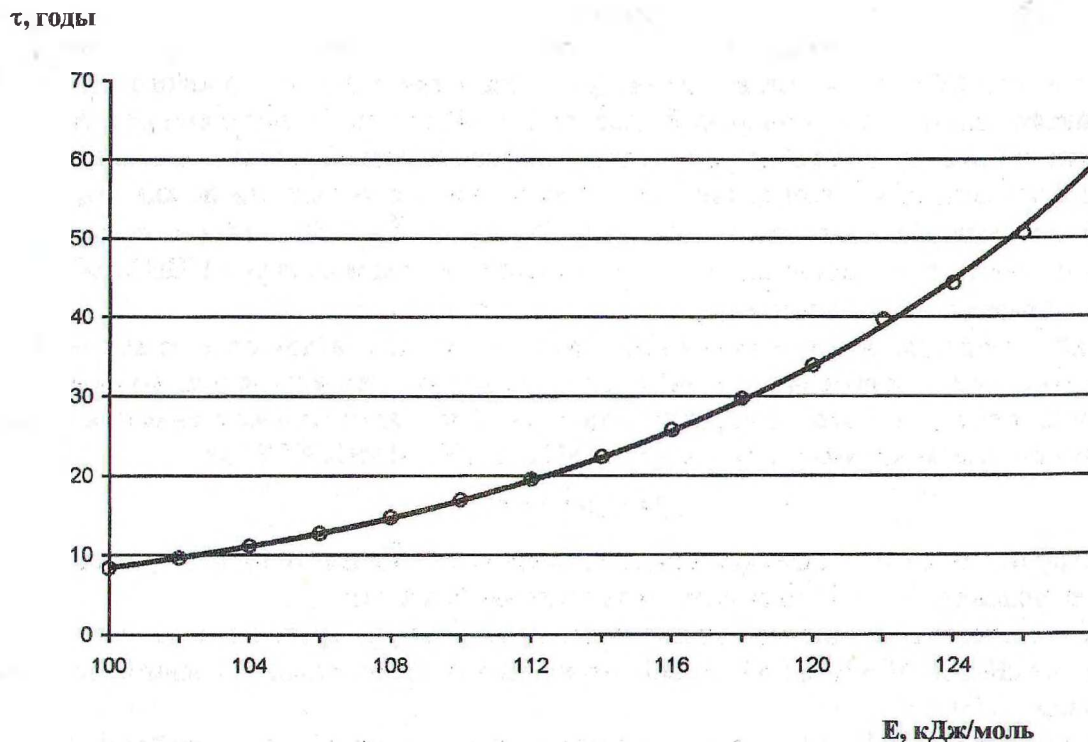


Рис. 2. Зависимость долговечности ППУ теплоизоляции от энергии активации ее термоокислительной деструкции для теплопроводов, работающих по температурному графику тепловых сетей в отопительном сезоне для средневропейской зоны

Полученная зависимость позволяет оперативно и надежно определять долговечность ППУ теплоизоляции из полимера любой марки, вспененного любым способом. Для этого требуется только определить значение  $E_{\text{исх. ППУ}}$ , а далее с помощью рисунка определяется  $\tau$ . Время прогнозирования долговечности — 1 сутки (время снятия дериватограммы и ее обработки). Для этого не нужны дорогостоящие стенды и длительные полугодовые испытания (как это закладывается в межгосударственном стандарте учеными России).

Контрольный показатель качества ППУ должен быть установлен на уровне значения  $E$ , равного 112 кДж/моль и обеспечивающего долговечность теплоизоляции в 20 лет при переменном температурном графике работы тепловых сетей для средневропейской зоны.

Долговечность в 20 лет является реальной величиной, соизмеримой с величинами сроков эксплуатации, полученными обработкой данных длительных стендовых испытаний на тепловое старение и подтверждаемыми имеющимся практическим опытом эксплуатации тепловых сетей.

По данным Научно-исследовательского института московского строительства (НИИМОССТРОЙ) [2,3], долговечность ППУ фирмы «Байер АГ» по критерию  $\Delta G_{\text{дин}}$  при испытаниях на стенде составляет при 160°C 260 суток (в расчетах используется значение  $E$ , равное 150 кДж/моль, рекомендуемое для обработки стендовых испытаний германским обществом PAN-ISOVIT по производству и реализации изоляционных материалов). Оно основано на многочисленных исследованиях рабочей группы CEN/TC 107 [4-6]. При этом, если испытания проводятся не на стенде, а в термошкафу в условиях не одностороннего, а объемного воздействия тепла, долговечность понижается до 75 суток, т.е. в  $260/75 = 3,47$  раза. Однако для обработки данных теплового старения в термошкафу закладывается энергия  $E$ , равная 150 кДж/моль. В выведенном нами уравнении значения  $E$  ниже, так как уравнение получено путем обработки данных старения именно в термошкафу. Если сопоставить понижение долговечности пенополиуретанов за счет снижения  $E$  со 150 до 118 кДж/моль ( $\Delta t = e^{150/118} = 3,56$  раза) с сопоставимыми данными стендовых испытаний и испытаний в термошкафу НИИМОССТРОЯ ( $\Delta t = 3,47$  раза), то наблюдается хорошее соответствие.

Таким образом, разработанная нами экспресс-методика позволяет с высокой точностью оценивать долговечность пенополиуретановой теплоизоляции, которая будет равна долговечности этого же образца, полученной при длительных стендовых испытаниях по методикам, используемым в PAN-ISOVIT и НИИМОССТРОЙ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Трубы стальные, предварительно термоизолированные пенополиуретаном. Технические условия. (СТБ, II редакция, дата введения 2001 год).
2. Результаты испытаний изоляции труб из пенополиуретана на основе компонентов фирмы «Байер АГ» НИИ Мосстроя департамента строительства правительства Москвы, декабрь 1994 г.
3. Заключение НИИ Мосстроя о возможности применения в Российской Федерации теплоизоляции труб тепловых сетей из пенополиуретана на основе компонентов фирмы «Байер АГ» (с оценкой срока службы), 15.12.1994.
4. Свойства старения теплотрасс, изолированных полиуретановой пеной // Специальный выпуск Pan-Isovit 6 (1982). Основы статистики труб PAN-ISOVIT.
5. Связь между действительными эксплуатационными условиями теплоизоляции из ППУ и условиями их испытаний при ускоренном тепловом старении // Информация рабочей группы CEN/TC 107, EN253:1994, стр. 20, 21.
6. Исследования старения пенополиуретана отечественных и зарубежных марок в условиях эксплуатации тепловых сетей с температурой до 150°C // Отчет АОО «Объединение ВНИПИЭНЕРГОПРОМ» по договору 104-Н/94 от 15.08.1994.