

土工合成材料的老化研究

郑智能^{1,2,*}, 凌天清¹, 董强¹

(1.重庆交通学院 土木建筑学院,重庆 400074;2.重庆大学 土木工程学院,重庆 400045)

摘要:土工合成材料的老化性能为工程设计人员普遍关心的问题,本文对土工合成材料的老化理论、老化的原因和影响土工合成材料老化的因素及其影响规律等方面进行了初步的研究,得到了土工合成材料老化的一些规律。

关键词:土工合成材料;老化

中图分类号:U214.7⁺2 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-716X(2005)04-0071-03

土工合成材料在土木工程中的应用也越来越广泛.但由于土工合成材料系由高分子聚合物制成,其力学性能易受环境因素的影响,并将产生老化现象,表现为物理机械性能的衰变,如强度降低等,从而丧失或部分丧失使用功能.因此土工合成材料的老化性能成为工程设计人员普遍关心的问题.由于土工合成材料在工程中的应用时间还相对很短,在国内土工合成材料的大规模应用仅仅为10来年,人们对土工合成材料老化性能的认识还不全面和透彻,工程设计人员进行土工合成材料工程设计时,往往采用加大工程的安全系数的办法,而进行很保守的设计.这是不经济的,也阻碍了土工合成材料的推广应用.针对此现状,本文对土工合成材料的老化理论、老化的原因和影响土工合成材料老化的因素及其影响规律等方面进行了初步研究.

1 土工合成材料的老化机理

土工合成材料的原料是高分子聚合物,因此土工合成材料的老化本质就是解高分子聚合物的老化反应过程.高分子聚合物在运输和使用暴露于自然环境中,在自然环境中的日光、水、氧、热等作用下将会产生“老化”——聚合物发生降解的化学过程.聚合物降解的实质是:断链、交联、分子链结构改变、侧基改变及其综合作用^[1].

大多数聚合物的老化要经历以下阶段:

链的引发:



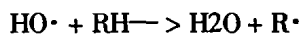
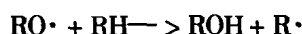
链的引发的诱发因素有:生产过程中形成的过氧化物、氧化物等合成物质;紫外线和高能量的射线;高聚物受到热或氧的作用,在分子结构的“弱点”处(如支链、双键)首先形成游离基等.

链的增加:当链的引发反应一旦发生,高聚物游离基 $\text{R}\cdot$,迅速与氧结合形成过氧化游离基 $\text{ROO}\cdot$,随后 $\text{ROO}\cdot$ 与高聚物 RH 作用,吸取氢原子而形成氢过氧化物 ROOH 及产生另一个高聚物游离基 $\text{R}\cdot$.



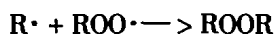
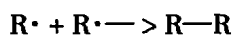
链的支化:

(1)(3)(4)所产生的另一个 $\text{R}\cdot$,可以按反应(3)迅速地与 O_2 反应又形成 $\text{ROO}\cdot$.随着反应(3)和(4)的连续不断的进行,其结果一方面使高聚物继续氧化,另一方面生成越来越多的包过氧化物,当 ROOH 立越来越多时,它会分解生成新的游离基,并参与链式反应,即所谓的支化反应



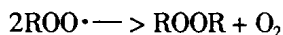
链的终止:

当上述各种反应形成的游离基达到一定浓度时,由于彼此相碰而导致链终止.由于 $[\text{ROO}\cdot]$ 超过其他游离基的浓度,所以它的自身二级终止是主要的反应,其次是 $\text{ROO}\cdot$ 与 $\text{R}\cdot$ 及 $\text{R}\cdot$ 与 $\text{R}\cdot$ 的终止反应:



* 收稿日期:2004-09-27

作者简介:郑智能(1977-),男,重庆长寿人,博士生,从事道路工程、岩土力学与工程稳定性、土工合成材料的应用等方面研究.



最终得到既有降解又有交联的不活泼产物. 这样土工合成材料的工程使用性能就会改变, 如强度降低等, 从而丧失或部分丧失使用功能, 从而造成不满足工程设计的要求.

2 土工合成材料老化的原因

土工合成材料的老化的原因是多方面的, 并且

表 1 土工合成材料老化的原因及其作用结果^[2]

原 因	来 源	作 用 结 果	影 响 变 量
应力、压力	施工、使用	断裂、徐变、蠕变	应力的大小、填土的粒径
水	施工、使用	添加剂的流失、塑料水解	温度、pH 值
溶液/碳氢化合物	施工: 矿物质土、热沥青	添加剂的流失、膨胀、变脆	温度、液体浓度
生物	施工/使用: 鸟, 动物, 昆虫	局部破坏	土的类型和密度
热(+氧)	施工: 热沥青使用: 环境温度	分子链的断裂、氧化、抗拉强度降低	温度、氧的浓度
光(+氧)	施工: UV 直射	分子链的断裂、氧化、抗拉强度降低	辐射强度、温度、湿度
水(PH)	使用: 酸性、中性、碱性土壤	分子链的断裂、抗拉强度降低	温度、酸碱的 PH 浓度
一般化学物	使用: 土壤和垃圾土	氧化、水解聚合物结构的损坏	温度、浓度
微生物	使用: 土壤中细菌等	聚合物分子链的断裂、抗拉强度降低	温度、土壤的 PH 值、微生物的类型

从表 1 可以看出, 根据土工合成材料的老化原因的来源及其老化与时间的关系, 土工合成材料的老化原因主要为以下 3 个方面的组成:

- 1) 土工合成材料的施工损失;
- 2) 土工合成材料在使用时的蠕变;
- 3) 土工合成材料的化学老化等几个方面.

施工损失为土工合成材料施工时, 由于机械等作用引起材料强度的降低, 是不依赖与材料的使用时间的; 而材料的蠕变、化学老化是依赖时间的.

3 各种因素对土工合成材料老化的影响规律

影响土工合成材料老化性能的其本身的因素包括土工合成材料的原材料、土工合成材料中的添加剂、施工等因素.

3.1 土工合成材料的原材料

土工合成材料的原材料是高分子聚合物 (polymer). 它们是由煤、石油、天然气或石灰石中提炼出来的化学物质制成, 再进一步加工成纤维或合成材料片材, 最后制成各种产品. 制造土工合成材料的聚合物主要有聚乙烯 (PE)、聚酯 (PER)、聚酰胺 (PA)、

聚丙烯 (PP) 和聚氯乙烯 (PVC) 等. 这些原因很少单独一个对土工合成材料进行作用, 而是两个或两个以上的原因共同作用, 如土工合成材料的紫外线老化是太阳光中的紫外线部分破坏了土工合成材料的高分子结构, 从而加速土工合成材料的氧化老化的过程. 表 1 概括了土工合成材料老化的各种原因、老化作用结果及其影响的因素.

聚丙烯 (PP) 和聚氯乙烯 (PVC) 等.

高分子聚合物本身的结构状态 (包括化学结构与物理结构) 和高分子材料体系内部各组分的性质, 比例等, 在极大程度上决定着材料耐老化性能的优劣. 土工合成材料常见的五种原材料的性能对比如表 2 所示.

表 2 几种土工合成材料常用的高分子聚合物性能对比

性 能	高分子聚合物类别				
	聚酯	聚酰胺	聚丙烯	聚乙烯	聚氯乙烯
蠕变性	低	中	高	高	
抗紫外线	高	中	中	低	高
耐碱性	低	高	高	高	高
耐霉、耐虫	中	中	中	高	高

3.2 土工合成材料的添加剂

为提高土工合成材料的抗老化的能力, 人们通过大量的试验和高分子聚合物老化理论的研究发现: 通过向土工合成材料添加少量的某种材料可以大大提高土工合成材料的抗老化性能.

表 3 反映了抗老化母料对聚合物抗紫外线老化能力的影响情况 (1 # 产品的原料为 LDPE; 2 # 产品的原料为 LDPE + 3% PELS - 120).

表 3 抗老化母料对聚合物抗紫外线老化能力的影响

老化时间(月)	抗拉强度(MPa)		拉伸强度保持率%		断裂伸长率%		断裂伸长率保持率%	
	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]	1 [#]	2 [#]
0	18.2	18.8	100	100	428	420	100	100
3	17.7	18.2	97	97	466	462	109	110
6	12.9	17.1	71	91	380	442	89	105
9	11.8	14.8	65	79	64	407	15	97
12	--	13.9	--	74	--	344	--	82
15	--	13.3	--	71	--	303	--	72
18	--	12.3	--	65	--	211	--	50
21	--	11.7	--	62	--	104	--	25

该试验结果表明,掺入抗老化母料对聚合物的抗老化性能有明显影响.对于用于边坡防护的土工格栅、土工格室以及三维植被网等土工合成材料,添加抗老化母料有利于提高材料使用寿命,提高工程结构物的安全保证.

目前常用的土工合成材料的添加剂主要有:热稳定剂、紫外线屏蔽剂等.

3.3 土工合成材料的施工损失

施工对土工合成材料性能的降低有时是比较大的,并且是不依赖于时间的损失.由于土工合成材料所用工程施工质量的要求,如土工加筋带挡土墙在施工时,埋有土工加筋带的填土要经过机械的碾压、

密实度达到规定的要求,在施工过程将会刺破部分土工合成材料或使部分土工合成材料纤维断裂,从而降低土工合成材料的强度.

根据国外的土工合成材料的施工损失工程试验表明:每一种土工合成材料的施工损失是不一样的.但总的说来土工合成材料的施工损失与下列因素有关:合成材料摊铺时摊铺设备的重量和类型;碾压、压实机械设备的重量和类型;土工合成材料的类型和类型;回填材料的压实厚度;回填材料的粒径和菱角等.表 4 是美国的土工格栅的施工损失系数的推荐值.

表 4 中考虑和体现了土工合成材料的类型和回

表 4 土工合成材料的施工损失系数的推荐值^[3]

序号	土工合成材料的类别	回填料类型 1 最大粒径 102mm, D ₅₀ = 30mm	回填料类型 2 最大粒径 20mm, D ₅₀ = 0.7mm
1	高密度单向的聚乙烯土工格栅	1.20 ~ 1.45	1.10 ~ 1.20
2	双向聚丙烯土工格栅	1.20 ~ 1.45	1.10 ~ 1.20
3	PVC 包裹的 PET 土工格栅	1.30 ~ 1.85	1.10 ~ 1.30
4	丙烯酸包裹的 PET 土工格栅	1.30 ~ 2.05	1.20 ~ 1.40
5	织造土工布 (PE&PET)	1.40 ~ 2.20	1.10 ~ 1.40
6	非织造土工布 (PE&PET)	1.40 ~ 2.50	1.10 ~ 1.40
7	织造 PP 土工布	1.60 ~ 3.0	1.10 ~ 2.0

填材料对土工合成材料的施工损失的影响,土工合成材料的施工损失系数的范围为:1.1 ~ 3.0,即施工损失为 10% ~ 67%.这占土工合成材料强度损失的很大一部分.在以后的土工合成材料工程的设计和施工中值得认真的考虑和进一步的研究.

3.4 环境的温度

温度对土工合成材料的老化影响非常大.温度对土工合成材料老化的影响主要是通过影响土工合成材料氧化的速度,其次是土工合成材料的高温分解.但工程环境温度一般情况下都低于 60℃,这与土工合成材料的分解温度相差还很远,故主要是前者.

无论从聚合物的化学反应动力学理论或从土工合成材料的试验的角度,都可以发现土工合成材料老化速度和温度的密切关系.随着温度的增加,土工合成材料的老化速度成倍的增加.

Van't Hoff 曾定量地讨论反应速率对温度的一般性依赖关系.他指出温度每升高 10℃,反应通常加速二至四倍,并定义某一反应温度 T 下的温度系数 y 为每上升 10℃后反应速率与末上升温度前之值的比.后来 Arrhenius 通过大量实验与理论的论证揭示了反应速率常数对温度的依赖关系,进而逐步建立了著名的 Arrhenius 定理^[4,5].此定理的数学表达式为:

$$\ln k = - \ln A \times E / RT \text{ 即 } \ln k = (- \ln A \times E / R) \times 1 / T \quad (1)$$

式中:k——在温度为 T 下的反应速度常数;A——反应的指数前因子,与温度无关;E——反应的活化能,与温度无关;R——理想气体通用常数;T——化学反应的温度.

从式(5)可以看出反应速度的自然对数与温度成反比.

3.5 紫外线老化

在本部分里我们选用的土工合成材料是土工膜,将通过试验,探讨土工膜的抗紫外线性能.试验利用老化速度比大气老化快 5 ~ 6 倍的气候箱进行加速老化,考虑光、温度、湿度、降雨等多种因素的综合作用.其中,紫外线光源是主要的组成部分,光源以氙灯和阳光型碳弧灯模拟.选择每连续照射 6h 为一个循环,连续照射 50 个循环(300h).然后测定光照前后强力保持率,主要测定其抗拉强度与应变变化.试验样品为北京某土工膜厂的 0.3mm 的土工膜,含有炭黑等抗紫外线稳定剂.

土工膜紫外线老化试验结果如下:

表 5 土工膜原样的拉伸试验数据及其统计表

Nr	E - Modulus (kN/mm ²)		抗拉强度 (N/mm ²)		εBreak (%)	
	试验前	试验后	试验前	试验后	试验前	试验后
1	0.91	1.24	20.9	19.0	-	274.09
2	1.50	1.61	21.9	19.3	417.32	250.76
3	1.51	1.36	22.2	19.0	427.44	247.29
平均	1.31	1.40	21.7	19.1	422.38	257.38
减少	-6.8		12.0%		39.1%	

从土工膜的紫外线老化试验 (下转 76 页)

5 结束语

本文利用化学反应动力学原理对土工合成材料加速老化的数据进行出来,探求在一般情况下材料的老化速度,进而求得材料在某一年限末的强度保持率.土工合成材料长期强度保持率的化学反应动力学预测方法利用了化学动力学理论和材料的加速老化试验数据,因此具有理论严密且不脱离实践的优点.

土工合成材料长期强度保持率的预测的包括步骤有:产品的加速老化试验;利用化学动力学理论对

产品的长期强度预测.同时为了保证预测结果的可靠性,可以对相关、相似产品的老化性能进行对比,用经验的方法检验的预测结果.

参考文献:

- [1] 韩德刚,高盘良.化学动力学基础[M].北京:京大学出版社,1987:63-100.
- [2] 王 琪.化学动力学导论[M].吉林:吉林人民出版社,1982:1-26,130-188.
- [3] 藏雅茹.化学反应动力学[M].天津:南开大学出版社,1995:1-10.

Prediction of the retaining rate of geosynthetics strength through using theory of reaction kinetics

ZHENG Zhi-neng^{1,2}, LING Tian-qing¹, DONG Qiang¹

(1. Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: It is a ultimate concern to predict the strength retain rate of geosynthetics. In the article, reaction kinetics, Arrhenius law and accelerated aging data are utilized to predict the retaining rate of geosynthetics strength.

Key words: geosynthetics; strength; prediction; reaction kinetics

(上接 73 页)

的结果可以看出,紫外线的照射对土工膜的性能影响非常大.土工膜在经紫外线照射 300h 后的抗拉强度降低 12.0%,其断裂的应变减少了 39.1%,材料的模量变化了 6.8,这些反映材料的组成结构发生了破坏.

4 结束语

土工合成材料作为一种高分子聚合物为原材料的工程材料,其老化的本质是高分子聚合物的降解过程.土工合成材料的老化受到土工合成材料的原材料、材料中所添加的防老化剂、施工因素、环境温度和紫外线等因素的影响.另外土工合成材料使用环境中的酸碱度、金属离子浓度对土工合成材料的老化也有影响,这些方面还值得研究.

参考文献:

- [1] 杨旭东,丁辛土.土工合成材料的老化性能研究[J].合成材料老化与应用,2001,(2):34-39.
- [2] Victor Elias. Durability/Corrosion of soil reinforced Structures [R]. U. S Department of Transportation Federal Highway Administration. Publication No FHWA - RD - 89 - 186, Dec 1990.
- [3] U. S. Department of Transportation Federal Highway Administration[R]. Durability of Geosynthetics for Highway Application. PUBLICATION NO. FHWA - RD - 97 - 142/143/144, January 2001.
- [4] 韩德刚,高盘良.化学动力学基础[M].北京:京大学出版社,1987:63-100.
- [5] 王 琪.化学动力学导论[M].吉林:吉林人民出版社,1982:1-26,130-188.

Research on the aging of geosynthetics

ZHENG Zhi-neng^{1,2}, LING Tian-qing¹, DONG Qiang¹

(1. Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The aging of geosynthetics is a problem concerned by civil engineers. In the article, the aging theory of geosynthetics, the influence factor and the aging law under each factor are discussed. After discuss, some disciplinarian of geosynthetics aging are obtained.

Key words: geosynthetics; aging