

*П.А. Билым, канд. хим. наук, доцент кафедры, УГЗУ,
А.П. Михайлюк, канд. хим. наук, доц., профессор кафедры, УГЗУ,
К.А. Афанасенко, адъюнкт, УГЗУ*

ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДУЛЯ СДВИГА СТЕКЛОПЛАСТИКА ПРИ НАГРЕВЕ В УСЛОВИЯХ БЛИЗКИХ К НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ РАЗВИТИЯ ОТКРЫТОГО ПОЖАРА

(представлено доктором хим. наук В.Д. Калугиным)

Исследован характер изменения динамического модуля сдвига при нагреве стеклопластика в режиме роста температуры в условиях близких к развитию открытого пожара. Установлено, что в области до зажигания образца происходит монотонное снижение его жесткости. Однако до вынужденного воспламенения образца наблюдается кратковременное повышение модуля упругости с последующим неизбежным его уменьшением. На основании ранее установленных физических свойств прококсованного слоя, образующегося на стадии предварительного тления образца, показана возможность его непосредственного участия в сохранении определенной стабильности упругих характеристик стеклопластика.

Постановка проблемы. Все более широкое применение стеклопластиков в качестве конструкционных теплозащитных материалов вызвало необходимость изучения наряду с обычными характеристиками их механической и тепловой устойчивости, такого показателя, как степень изменения физико-механических свойств и прочности в процессе нагрева. Фактор скорости нагрева весьма существен для многих композиционных материалов, поскольку от него зависит скорость достижения определенного уровня температуры и, следовательно, общее время пребывания материала при нагреве. Поэтому решение проблемы оценки работоспособности материала путем прогнозирования развития предельной деформации и самого акта разрушения материала при экстремальных ситуациях, связанных с нарастанием температуры, например при пожаре, является важной и актуальной [1].

Анализ последних исследований и публикаций. Решению этой задачи посвящено ряд исследований [2-4]. Однако в большинстве своем работы затрагивают изучение вопроса поведения композиционных материалов в инертной среде. Что касается такой важной характеристики, как модуль упругости композита, отметим, что в работах [5, 6] определялись его температурные зависимости при различных, в основном невысоких, скоростях нагрева. Работ, в которых

проводилось бы сравнение температурных зависимостей модуля упругости композитов на полимерной основе при высоких скоростях нагрева, в литературе нам не удалось найти.

Постановка задачи и ее решение. В данной работе исследуется изменение модуля упругости стеклопластика в зависимости от скорости нагрева, близкой к условиям развития открытого пожара.

Для исследования были выбраны типичные слоистые стеклопластики, армированные стеклотканью полотняного переплетения без защитного покрытия на эпоксифенольном связующем. Содержание наполнителя по массе составляло 60 % [7]. Динамический модуль сдвига определяли на обратном крутильном маятнике консольно закрепленного образца в режиме вынужденных резонансных колебаний в диапазоне частот 20-200 Гц. Образцы вырезали из плит стеклопластика, полученного путем автоклавно-вакуумного формования, длиной 70мм, толщиной около 6 мм и шириной 10 мм. Расчет динамического модуля сдвига проводили по значению резонансной частоты изгибных колебаний по формуле, обычно используемой, для образца постоянного сечения

$$G' = 13,22 \cdot 10^{-8} \frac{\rho l^4 f^2}{h^2},$$

где: l – длина консольной части образца, h – его толщина, ρ – плотность, f – резонансная частота.

Призмы закреплялись в возбуждающем устройстве между двумя не связанными между собой концами. Верхний конец торсионного маятника фиксировался на плите, которую крепят на специальных водоохлаждаемых подвесках, приваренных к стойке штатива. Нагрев осуществлялся от плоской газовой горелки надвигаемой на узел крепления образца и фиксировался на отрезке ~60 мм от него. В результате такого позиционирования удастся достигнуть темпа нагрева образца, близкого к режиму стандартного роста температуры в условиях развития открытого пожара на начальной стадии. Последнее обстоятельство необходимо уточнить. В данном случае под начальной стадией открытого пожара имеют в виду временной интервал нарастания температуры до момента зажигания стеклопластика. Для сравнения и нахождения общих закономерностей изменения динамического модуля сдвига при нагреве проводили аналогичные испытания при скорости нагрева 10 град/мин, что отвечает условиям проведения испытаний по стандартной методике.

В результате предварительных исследований было установлено, что традиционный стеклопластик (на основе промышленного

эпоксифенольного связующего) при визуальном наблюдении воспламенялся при температуре близкой к 500°C . Температуру измеряли термопарой хромель-алюмель толщиной 200 мкм. Предварительно термопару покрывали слоем жидкого стекла, прокачивали в муфельной печи при температуре $950-1100^{\circ}\text{C}$ и заделывали в стеклопластиковый образец с выходом спая от поверхности на расстоянии $\sim 3\text{мм}$. Это позволило свести к минимуму теплоотвод в концы и избежать шунтирования при измерениях температур.

По мере повышения температуры образца происходило существенное изменение резонансной частоты, а также некоторое изменение других входящих в указанную формулу параметров. В особенности это касается плотности. Для корректировки значений динамического модуля сдвига по данной формуле использовали значения «остаточной плотности».

Известно, что «остаточная плотность» образцов пластмасс и композиционных материалов монотонно убывает при повышении температуры нагрева тем меньше, чем выше скорость нагрева. Так, если задать температуру нагрева в пределах 10 град/мин, то «остаточная плотность» может упасть до 20%, а при скоростях от 150 град/мин всего лишь на 2-4%. В результате гидростатического взвешивания термообработанных макрообразцов стеклопластиков были найдены характерные значения «остаточной плотности» после изменения скорости нагрева. В соответствии с этим нами было уменьшено и значение ρ в расчетной формуле для G' .

При малой скорости нагрева образца (10-20) град/мин можно довольно просто успеть произвести многократное измерение резонансной частоты образца за время нагрева до максимальной температуры в заранее заданных многих точках температурного диапазона. При высоких температурах число таких точек уменьшалось, и при максимальной скорости нагрева, близкой к 120 град/мин, можно было успеть сделать всего лишь четыре-пять зачетных измерений резонансной частоты. В этих случаях, чтобы повысить надежность получаемых результатов, увеличивалось число образцов, расходуемых на измерения при заданной скорости нагрева, и точки температурного диапазона выбирались не одними и теми же. Во всех случаях для одной и той же скорости нагрева строили графические зависимости резонансной частоты для каждого образца и через каждые 50 или 100°C проводили усреднение этих данных путем суммирования всех ординат графиков зависимости $f(T)$ и последующего деления этой суммы на число кривых, характеризующих 4-5 образцов. Разброс таких кривых, точнее коэффициентов вариации получаемых таким образом данных при скоростях нагрева, меньших 100 град/мин, составлял

около 15 %, а при больших, когда скорость нагрева была около 120°C - уменьшался почти в два раза.

По полученным зависимостям $f(T)$ для ранее указанных скоростей нагрева были рассчитаны (с учетом упомянутой поправки на температурную зависимость плотности) графики $G'(T)$ для случая нагрева в воздушной среде. Эти данные в виде зависимости G'_T/G'_{20} от T представлены на рисунке.

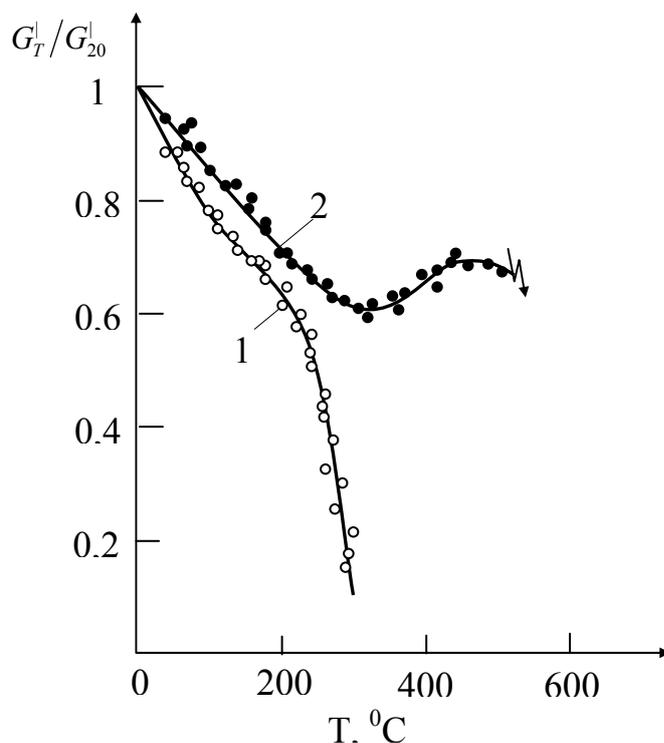


Рисунок – Температурная зависимость относительного изменения динамического модуля сдвига (G' - действительной части) стеклопластика в окислительной среде: 1 – скорость нагрева 10 град/мин; 2 – по температурному режиму в условиях развития открытого пожара; G'_T – динамический модуль сдвига при измеряемой температуре; G'_{20} – динамический модуль сдвига при 20 °C; стрелкой указан момент зажигания

Анализ полученных данных, дает возможность выявить ряд следующих закономерностей изменения динамического модуля сдвига при нагреве эпоксифенольного стеклопластика.

1. Качество исследуемого стеклопластика как конструкционного материала по модулю сдвига характеризуется тем, что он способен сохранять достаточную жесткость. Из общего вида представленной зависимости G'_T/G'_{20} от T следует, что показатель тепловой стабильности улучшается по мере перехода к повышению темпа нагрева, что соответствует условиям температурного режима открытого пожара.

2. Нестабильность зависимости $G'_T/G'_{20}(T)$ в исследуемом диапазоне в значительной мере определяется термодеструкцией связующего и внешне проявляется в виде минимума на кривой. Этот явный (кривая 2) или завуалированный (кривая 1) минимум располагается в диапазоне 250-350°C. Завуалированный минимум наблюдается в том случае, когда скорость нагрева весьма мала (в рассматриваемом случае она равнялась 10 град/мин). При этом процессы тепловой деструкции композита успевают развиваться с такой полнотой и привести к столь сильному уменьшению модуля сдвига, что действие факторов, ведущих к структурированию (ужесточению) композита по мере его нагрева и повышающих значение G' , оказывается относительно слабым и не может предотвратить монотонного резкого спада кривой $G'_T/G'_{20}(T)$. При скоростях нагрева близких к режиму открытого пожара обсуждаемый минимум явно просматривается.

3. На зависимости $G'_T/G'_{20}(T)$, полученной при нагреве образца в режиме близкого к температурному режиму открытого пожара (до зажигания), после наблюдаемого минимума наблюдается максимум. Его значение не превосходит по абсолютной величине исходную величину динамического модуля сдвига. Однако, если учесть, что по предложенному режиму темп нагрева образца от газовой горелки резко падает, а дополнительный прогрев образца растет, вследствие его «самостоятельного» тления, факт кратковременного подъема кривой, по нашему мнению, можно рассматривать с позиций образования прококсованного слоя. Несмотря на прохождение процесса фильтрационного горения в кинетическом режиме, поверхностный частично прококсованный слой способен сохранять собственную целостность и временный адгезионный контакт с внутренним «переходным» слоем матричного связующего [8]. Поэтому наблюдаемый достаточно хороший показатель стабильности композита по критерию $G'_T/G'_{20}(T)$ обеспечивается, по нашему мнению, временным сочетанием упруго-прочностных характеристик, как внутренней «нетронутой» части композита, так и внешнего его «обугленного» слоя.

Выводы. Достигнутая температура, близкая к 600 °С, при температурном режиме открытого пожара в приповерхностном слое испытуемого стеклопластикового образца оказалась достаточной для его зажигания и последующего самостоятельного горения. В ходе роста температуры выявилось неизбежное при высоких температурах уменьшение модуля упругости. Важность полученных данных состоит в том, что ими количественно можно охарактеризовать степень уменьшения упругости материала в зависимости от нарастания скорости нагрева. Следовательно, в заданные моменты времени путем комбинированного температурно-силового воздействия можно определять значения степени деформирования материала, как функции

времени заданных воздействий. Полученные результаты с помощью вязко-упругой диагностики позволяют не только определить допустимую степень деформирования композита в зависимости от времени высокотемпературного воздействия, но и предоставить достаточно полную информацию о механизме и характере накопления повреждений в материале. Эти сведения представляют несомненный интерес в плане рассмотрения вопросов кинетики деформирования при огневых испытаниях вязко-упругих систем, к которым имеют непосредственное отношение полимерные и композиционные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ройтман В.М. Инженерные решения по оценке огнестойкости проектируемых и реконструируемых зданий. – М.: Пожнаука, 2001. – 383 с.
2. Зинченко В.И., Несмелов В.В., Якимов А.С. Исследование термохимического разрушения угле фенольного композиционного материала в потоке высокотемпературного газа // Физика горения и взрыва. – 1995. - № 1.- С. 80-88.
3. Несмелов В.В. Влияние темпа нагрева на характеристики тепло переноса при термической деструкции фенольного углепластика // Физика горения и взрыва.- 1993.- № 6.- С. 53-58.
4. Зинченко В.И., Якимов А.С. Режимы термохимического разрушения угле фенольного композиционного материала под действием теплового потока // Физика горения и взрыва.- 1988.- № 2.- С. 141-149.
5. Третьяченко Г.И., Грачева Л.И. Влияние скорости нагрева на тепловую деформацию углепластиков в различных средах.- Проблемы прочности, - 1978.- № 8.- С. 68-71.
6. Фитцджеральд Р.П., Брюстер М.К. Горение слоевых топлив (обзор). 2. Теоретические исследования // Физика горения и взрыва.- 2006.- № 1.- С. 3-25.
7. Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А. Основные закономерности зажигания гетерогенных систем при радиационно-конвективном теплообмене // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2007.- Вып. 22. С.48-55.
8. Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А. Исследование пористости, проницаемости и структуры коксовых остатков полиэпоксидных связующих // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2008.- Вып. 23. С.48-56.
nuczu.edu.ua

Статья поступила в редакцию 14.09.2008 г.