

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

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ СТЕКЛОПЛАСТИКА НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ РАЗВИТИЯ ПОЖАРА

(представлено д-ром техн. наук А.С. Беликовым)

По данным динамического механического анализа в условиях огневых испытаний установлено, что переход связующего стеклопластика в высокоэластическое состояние сопровождается одновременным прохождением структурирования, обеспечивающего повышение его плотности сшивки и сохранение несущей способности материала.

Ключевые слова: стеклопластик, динамические, механические испытания, несущая способность.

Постановка проблемы. Для рационального использования стеклопластиков в конструкциях, выполняющих несущую функцию, необходимо знать механизмы их разупрочнения при температурном воздействии. Сведения о разупрочнении слоистых пластиков, по различному характеру их проявлений, указывает на необходимость учета всех частных проявлений действия теплового режима, которые могут повлечь за собой изменение прочностных и других свойств материала. Следуя этому, несомненный интерес представляет изучение степени изменения структурно-механических свойств в зависимости от темпа нагрева в условиях различного типа пожара. Фактор скорости нагрева очень важен именно для полимерных композиционных материалов, поскольку достижение определенной температуры и общее время пребывания материала при нагреве в целом определяют как количественные, так и качественные изменения в структуре составляющих композита.

Анализ последних исследований и публикаций. Известно [1], что низкочастотная скорость сдвиговых волн в композите при изменении температуры определяется молекулярной подвижностью и степенью прохождения релаксационных процессов в его полимерной связке. Наиболее показательным является α -релаксационный процесс, обусловленный переходом полимерной матрицы из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Ранее нами сообщалось

[2], что основные структурные изменения в полимерной матрице при тепловом воздействии на начальной стадии развития пожара наблюдались именно в этой области. Было также замечено [3], что при наличии сопряженных ароматических фрагментов в основной цепи полиэпоксида на стадии высокотемпературного нагрева наблюдалось характерное структурирование. В данном случае временное упрочнение материала происходит в области повышенных температур, где превалируют процессы деструкции, приводящие к необратимым изменениям в строении сетчатого полимера. Вследствие этого, степень снижения прочности связующего, и в целом, прочности композита при повышенной температуре будет определяться текущей плотностью сшивки матричного полимера, которая и является для данного случая определяющей количественной характеристикой.

Традиционные теоретические и полуэмпирические методы расчета плотности сшивки для «перерожденного» связующего не применимы, поскольку они проводятся с учетом строения и молекулярной массы исходных олигомерных составляющих сетчатого полимера. Однако данная проблема может быть решена, если подойти к ней с позиций оценки подвижности эффективного элемента цепи, определив времена его релаксации в условиях нагрева при характеристических температурах структурных переходов полимера.

Постановка задачи и ее решение. С учетом перечисленных особенностей рассмотрим задачу по оценке эффекта структурирования полимерного композита на начальной стадии развития пожара.

Исследования проводились на экспериментальной установке на базе динамической дилатометрической ячейки и малогабаритной стендовой печи с горизонтальным проемом [2]. Согласно общим требованиям ДСТУ Б.В.1.1-4-98 в испытательной печи создавался температурный режим нарастания температуры в соответствии с условиями развития стандартного пожара. Низкочастотная скорость сдвиговых волн рассчитывалась по уравнению

$$c_T = \sqrt{\frac{G'}{\rho}}, \quad (1)$$

где: ρ – плотность материала,

G' - динамический модуль сдвига (действительная часть).

Динамический модуль сдвига является важнейшей макроскопической вязкоупругой характеристикой полимерных композитов и соответствует проявлению при строго заданной температуре резонансного отклика на частоту механического воздействия. Отсюда допустимо провести расчет времени эффективной релаксации материала, соответствующего резонансной частоте [4].

Рассмотрим, как изменяются температурные зависимости c_t стеклопластиков в зависимости от интенсивности нагрева. Оказалось, что α -переход, представляющий собой суперпозицию двух близко расположенных по шкале температур α_1 - и α_2 -перегибов с повышением интенсивности нагрева смещаются в область более высоких температур (рис.1). Обозначим их для α_1 -перегиба температурами T_1, T_3, T_5, T_7, T_9 и T_{11} , а для α_2 -перегиба, соответственно, $T_2, T_4, T_6, T_8, T_{10}$ и T_{12} . При этом исходим из высказанного в [5] предположения о том, что температуры T_1, T_3, T_5, T_7, T_9 и T_{11} связаны с «размораживанием» микроброуновской сегментальной подвижности в менее упорядоченных или более рыхлых участках матрицы связующего, а температуры $T_2, T_4, T_6, T_8, T_{10}$ и T_{12} характеризуют прохождение аналогичного процесса в более упорядоченных или более плотно упакованных областях сетчатого аморфного полимера.

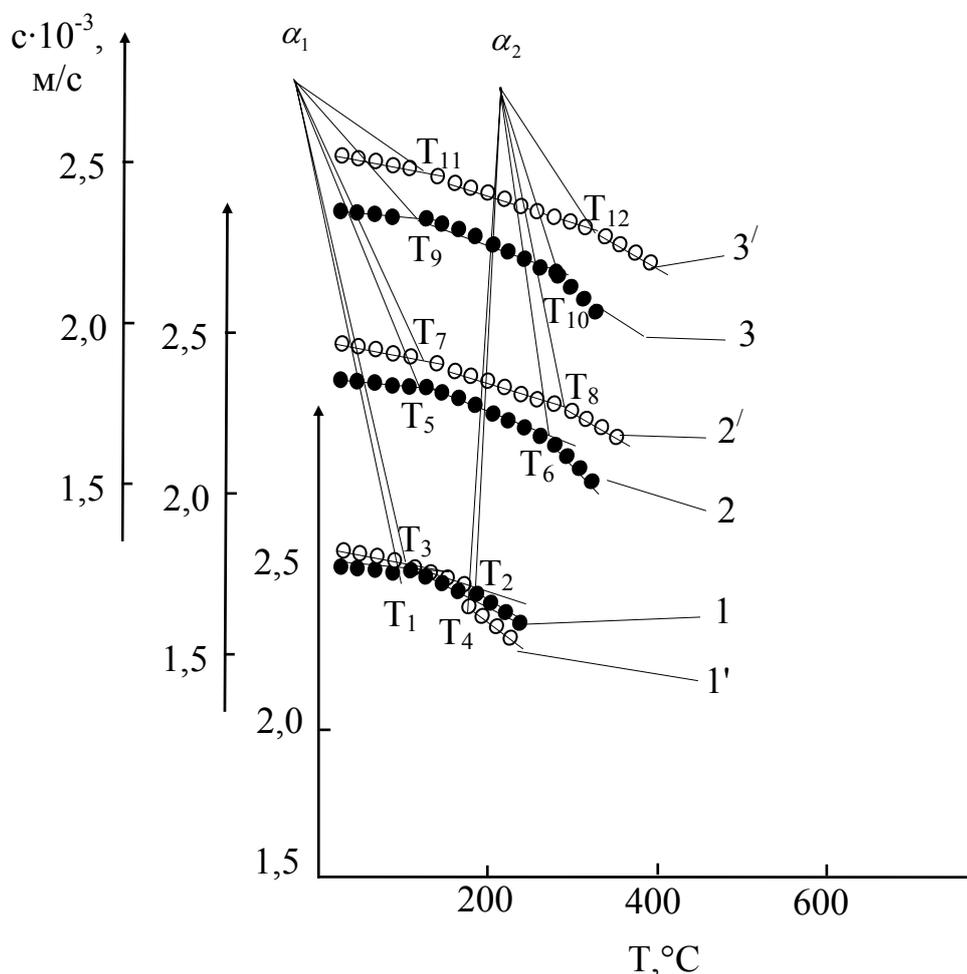


Рис. 1 – Температурная зависимость скорости звука в стеклопластиках при: линейном нагреве – 1,1' и в режимах нагрева: медленно развивающегося пожара – 2, 2' и стандартного пожара – 3, 3'. Стеклопластик на основе: бромсодержащего связующего – (кривые 1, 2, 3) и эпоксицирированного динафтола – (кривые 1', 2', 3')

Если провести сопоставление ширины переходной зоны между низко- и высокотемпературными проявлениями сегментальной подвижности, то можно отметить следующее. С увеличением скорости нагрева – переходя от программируемого нагрева с постоянной скоростью 10 град/мин к режимам нарастания температуры по медленно развивающемуся пожару и далее к стандартному, ширина зоны между низкотемпературным и высокотемпературным перегибом увеличивается. Причем, в основном это происходит благодаря смещению в область высоких температур перегибов, ответственных за «размораживание» сегментальной подвижности в более плотноупакованных областях. С одной стороны, такое поведение армированных пластиков можно объяснить с позиций прохождения релаксационных процессов в материале [6]. Однако, с учетом минимальных отличий температур T_1 , T_3 , T_5 , T_7 , T_9 и T_{11} , ответственных за низкотемпературную релаксацию α -перехода, более естественным является предположение о возможных эффектах структурирования при быстром нарастании температуры.

Эффекты структурирования или пиролизические превращения, что более соответствует общему характеру термолиза полимерной связи в данных условиях, как правило, маскируются не только ярко выраженной деструкцией, но и ее размягчением. Очевидными признаками этого является вид поэтапного (закономерного) снижения скорости звука в стеклопластике. Вместе с этим представленные зависимости $c_t - f(T)$ для исследуемых композитов отличаются не только видом, но и расположением. Отчетливо просматривается разница между контуром зависимости $c_t - f(T)$ для рассматриваемых композитов и она увеличивается при повышении темпа нагрева. Следовательно, можно предположить, что связующее на основе эпоксидированного динафтола является более подверженным структурированию в области повышенных температур. Основным требованием для этого является повышенный темп нагрева, что в данном случае соответствует условиям нарастания температуры в режиме развития стандартного пожара.

Представленный результат не позволяет дать однозначного объяснения причинам различия в механизме сохранения тепловой стабильности стеклопластиков на основе промышленного эпоксифенольного связующего, модифицированного бромсодержащим олигомером и связующего на основе эпоксидированного динафтола. Традиционно обращаются к расчету и описанию топологических особенностей структуры сетчатого полимера, как в блочном состоянии, так и при его участии в качестве матричного связующего композита. В данном случае упрочнение материала происходит в области повы-

шенных температур, где превалируют процессы деструкции, приводящие к необратимым изменениям в строении сетчатого полимера.

Проведем сравнение топологической структуры в главной релаксационной области по времени эффективной релаксации [4]. Для этого по характерным точкам перегибов зависимости $c_t - f(T)$ (рис. 1) перейдем к значениям G' , рассчитаем по ним значения резонансной частоты и построим зависимость ее от температуры проявления α_2 -перехода при различных условиях нагрева (рис. 2).

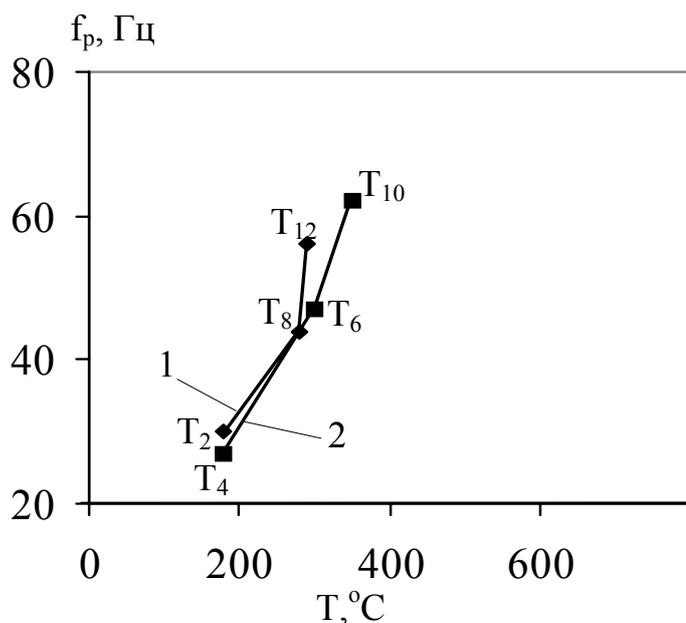


Рис. 2 – Зависимость изменения резонансной частоты от температуры проявления α_2 -перехода для исследуемых стеклопластиков на основе: бромсодержащего связующего – 1; эпоксицированного динафтола – 2. Наблюдаемые температуры для α_2 -перехода в условиях нагрева: линейного – T_2, T_4 ; медленно развивающегося пожара – T_6, T_8 ; стандартного пожара – T_{10}, T_{12}

Далее, по величине резонансной частоты определим время релаксации.

Как видно из экспериментальных данных, представленных в таблице 1, эффективное время релаксации для высокотемпературного α_2 -перехода как для стеклопластика на основе бромсодержащего связующего, так и связующего на основе эпоксицированного динафтола с переходом от линейного нагрева к нагреву в условиях медленно развивающегося пожара и далее к стандартному, снижается. Однако, в случае применения связующего на основе эпоксицированного динафтола, значения τ_α , полученные при нагреве в режиме медленно развивающегося и стандартного пожара, приблизительно в 1,2 раза ниже по сравнению с композитом на основе бромсодержащего связующего.

Таблица 1 - Времена релаксации α_2 -процесса стеклопластиков на основе исследуемых связующих, 10^{-2} сек

| Линейный нагрев, 10 град/мин | Нагрев в режиме медленно развивающегося пожара | Нагрев в режиме стандартного пожара |
|--|--|-------------------------------------|
| Смесевая система: олигомер ЭД-20 + бромсодержащий олигомер | | |
| 3,4 | 2,3 | 1,8 |
| Эпоксидированный динафтол | | |
| 3,6 | 1,9 | 1,5 |

Поскольку величина времени релаксации обычно [4] характеризует эффективный размер кинетической единицы соответствующего релаксационного процесса, суть наблюдаемых закономерностей, по-видимому, заключается в следующем: чем меньше эффективный размер кинетической единицы, принимающий участие в сегментальном движении, тем меньше активационный объем микродеформирования и, следовательно, тем больше должна быть плотность сшивки связующего, прошедшего пиролизическую обработку в режиме ускоренного нагрева.

Очевидно, что этот эффект лежит в основе полученных корреляционных зависимостей между степенью сохранения упругопрочностных свойств композита и интенсивности его нагрева в условиях развития пожара.

Выводы. 1. Корреляция параметров сегментального движения с величинами, характеризующими интенсивность релаксационных процессов [2], а также непосредственно с прочностными показателями [3] свидетельствует о том, что на начальных стадиях развития пожара переход связующего стеклопластика в высокоэластическое состояние и одновременное прохождение в нем пиролизических превращений, обеспечивающих повышение его плотности сшивки, ответственны за сохранение несущей способности материала.

2. Плотность сшивки связующего, подверженного пиролизическим превращениям, допустимо оценивать по расчетному значению эффективного времени релаксации путем сопоставления его с размером кинетической единицы, принимающей участие в сегментальном движении соответствующего высокотемпературного релаксационного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Димитренко Ю.И. Механика композиционных материалов при высоких температурах. – М.: Машиностроение, 1997. – 367 с.

2. Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А. Характер изменения динамического модуля сдвига стеклопластика при нагреве в условиях близких к начальной стадии развития открытого пожара // Проблемы пожарной безопасности: Сб. научн. трудов. – Харьков: УГЗУ, 2008. – Вып. 24. – С. 16 – 21.

3. Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А. Закономерности разупрочнения конструкционных стеклопластиков в условиях нарастания температуры в режиме стандартного пожара // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2009. – Вып. 25. – С. 24 – 29.

4. Билым П.А., Попова Н.Г., Мошинский Л.Я., Лукьянченко В.В., Печенко К.П. Динамические механические свойства эпоксиаминного полимера, отвержденного в присутствии кислотного катализатора // Пластические массы. – 1988, № 12. – С. 23 – 24.

5. Старцев О.В., Машинский Г.П., Ярцев В.А. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице композита // Механика композитных материалов. – 1984, № 4. – С. 593 – 597.

6. Смирнов Ю.Н., Коморов Б.А., Закиров И.Н. Исследование релаксационных процессов в эпоксиаминных полимерах поликонденсационного и полимеризационного типов // Высокомолекул. соед. – 1980, Б, т. 22, № 9. – С. 671 – 674.

nuczu.edu.ua

П.А. Білим, О.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко

Особливості високотемпературного структурування полімерних в'язучих склопластика на початковій стадії розвитку пожежі.

За даними динамічного механічного аналізу в умовах вогневих випробувань встановлено, що перехід в'язучого склопластику в високоеластичний стан супроводжується одночасним проходженням структурування, що забезпечує підвищення його щільності зшивки та збереження несучої спроможності матеріалу.

Ключові слова: склопластик, динамічні механічні випробування, несуча спроможність.

P.A. Bilym, A.P. Mikhailyuk, K.A. Afanasenko

Polymeric binding of fiberglass high-temperature structurization features at the initial stage of development of the fire.

According to the dynamic mechanical analysis in the conditions of fire tests it is established that transition of fiberglass binding in highelastic condition is accompanied by simultaneous passage of the structurization, that providing increase of its sewing density and preservation of bearing ability of a material.

Key terms: fiberglass, dynamic mechanical tests, bearing ability.