

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

На правах рукопису

АФАНАСЕНКО КОСТЯНТИН АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК 614.84

**ЗНИЖЕННЯ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ СКЛОПЛАСТИКІВ НА
ОСНОВІ ПОЛІЕПОКСИДНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ, ЩО КОКСУЮТЬСЯ,
ЗА РАХУНОК ОПТИМІЗАЦІЇ ПАРАМЕТРІВ ФОРМУВАННЯ**

Спеціальність – 21.06.02 – пожежна безпека

Дисертація на здобуття вченого ступеню
кандидата технічних наук

Науковий керівник:
Михайлюк Олександра Петрівна
кандидат хімічних наук, доцент

ХАРКІВ – 2016

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ВИКОРИСТАННЯ ТА ПОЖЕЖНА НЕБЕЗПЕКА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	12
1.1. Аналіз використання полімерних композиційних матеріалів....	12
1.2. Аналіз пожежної небезпеки використання полімерних композиційних матеріалів.....	14
1.3. Оцінка можливості використання нафталенвмісних зв'язуючих для отримання полімерних композиційних матеріалів зі зниженими показниками пожежної небезпеки.....	24
1.4. Формулювання мети і постановка задач дослідження.....	34
1.5. Висновки.....	36
РОЗДІЛ 2. РОЗРОБКА ПОЛІМЕРНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ ДЛЯ СКЛОПЛАСТИКІВ ЗІ ЗНИЖЕНИМИ ПОКАЗНИКАМИ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	38
2.1. Отримання нових поліепоксидних зв'язуючих для склопластиків зі зниженими показниками пожежної небезпеки.....	41
2.1.1. Основні вимоги до поліепоксидних зв'язуючих для склопластиків зі зниженими показниками пожежної небезпеки....	41
2.1.2. Отримання зв'язуючих на основі епоксидованого дінафтолу.....	44
2.1.3. Оцінка ефективності застосування отриманих зв'язуючих на основі епоксидованого дінафтолу в склопластикових системах.....	46
2.1.4. Обґрунтування діапазонів параметрів формування полімерних композиційних матеріалів на основі епоксидованих дінафтолів.....	51
2.2. Методи елементного аналізу полімерних матеріалів.....	53

2.3. Методи дослідження показників пожежної небезпеки склопластиків.....	56
2.3.1. Метод визначення кисневого індексу.....	56
2.3.2. Метод визначення показників загоряння та горіння твердого матеріалу.....	57
2.4. Методи дослідження структурних і піролітичних перетворень у полімерних композитах в умовах розвитку пожежі.....	60
2.4.1. Методика проведення динамічних механічних випробувань склопластиків в умовах розвитку стандартної пожежі.....	60
2.4.2. Спектральні методи дослідження піролітичних перетворень в умовах розвитку пожежі.....	64
2.4.3. Методи дослідження довговічності й тривалої міцності полімерних композиційних матеріалів.....	65
2.5. Висновки.....	66
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ОЦІНКА ПОКАЗНИКІВ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ СКЛОПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДОВАНИХ ДІНАФТОЛІВ.....	
3.1. Оцінка займистості полімерних композиційних матеріалів	68
3.2. Оцінка процесу коксування й піролітичних перетворень у склопластиках на початковій стадії пожежі.....	73
3.3. Визначення температури спалахування та оцінка займистості композита.....	78
3.3.1. Характеристики експериментального обладнання для визначення температури спалахування.....	78
3.3.2. Розробка математичної моделі залежності температури спалахування від параметрів формування.....	80
3.4. Визначення кисневого індексу залежно від умов формування.....	85
3.4.1. Характеристики експериментального обладнання для визначення кисневого індексу.....	85

3.4.2. Розробка математичної моделі залежності кисневого індексу склопластику на основі епоксидованого дінафтолу від параметрів його формування.....	87
3.5. Оцінка швидкості поширення полум'я по поверхні й вигоряння склопластиків.....	90
3.6. Висновки.....	99
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ УМОВ РОЗВИТКУ ПОЖЕЖІ НА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРУВАННЯ Й РОЗМІЦНЕННЯ СКЛОПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ, СХИЛЬНИХ ДО КАРБОНІЗАЦІЇ.....	
4.1. Динамічні-механічні випробування склопластиків в умовах стандартної пожежі й пожежі, що повільно розвивається.....	103
4.2. Розробка математичної моделі залежності міцності склопластику на основі епоксидованого дінафтолу від параметрів його формування.....	113
4.3. Розміцнення конструкційних склопластиків в умовах стандартної пожежі.....	115
4.4. Несуча здатність склопластиків при однобічному нагріві.....	126
4.5. Висновки.....	136
РОЗДІЛ 5. ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ФОРМУВАННЯ ТА ПОРІВНЯННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СКЛОПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДОВАНИХ ДІНАФТОЛІВ ТА ПРОМИСЛОВИХ АНАЛОГІВ...	
5.1. Аналіз математичних моделей залежності температури спалахування, кисневого індексу та міцності від параметрів формування.....	138
5.2.1. Обґрунтування критерію оптимізації та діапазону вагових коефіцієнтів.....	140
5.2.2. Оптимізація параметрів формування композиційного матеріалу на основі епоксидованого дінафтолу із зниженими ППН за критерієм максимуму $A(P,T)$	141

5.3. Порівняння пожежонебезпечних характеристик склопластиків на основі епоксидованого дінафтолу та промислових аналогів.....	143
5.4. Рекомендації щодо формування склопластиків на основі епоксидованого дінафтолу.....	145
5.5. Висновки.....	146
ВИСНОВКИ.....	148
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	150

ВСТУП

Актуальність теми. До сучасних поширених полімерних матеріалів відносяться склопластики, що знайшли широке застосування у будівельній індустрії як несучі та огорожуючі конструкції, у авіаційній промисловості, машинобудуванні в якості конструктивних елементів літаків, автомобілів, кораблів тощо.

Разом із позитивними властивостями, такими як довговічність, питома міцність, теплоізоляційні і діелектричні характеристики, корозійна стійкість, технологічність обробки і виробництва, склопластик є горючим і в більшості випадків досить небезпечним матеріалом, що обумовлює підвищену пожежну небезпеку об'єктів з наявністю цього композиту.

Саме горючість є лімітуючим фактором, що обмежує подальше застосування цих матеріалів, особливо на об'єктах, які пов'язані з великими потоками людей чи з високою швидкістю переміщення об'єкта, що сприяє швидкому поширенню пожежі і ускладнює її ліквідацію. При цьому горючість, як комплексна характеристика, що визначає здатність матеріалу загорятися, підтримувати та розповсюджувати процес горіння, визначається наступними показниками пожежної небезпеки (ППН):

- 1) температура спалахування та/або самоспалахування;
- 2) швидкість вигорання та поширення полум'я по поверхні;
- 3) параметри, що використовуються при розробці полімерних матеріалів та склопластиків на їх основі і характеризують умови, за яких можливе самостійне горіння, насамперед, кисневий індекс.

Питаннями підвищення пожежної безпеки полімерних матеріалів та склопластиків на їх основі присвячено багато робіт, серед яких слід виділити роботи Асєєвої Р.М., Берліна О.О., Гивлюда М.М., Драйздела Д., Полежаєва Ю.В., Саєнко Н.В., Тростянської О.Б., Халтуринського М.О., Яковлевої Р.А. та ін.

Серед відомих способів підвищення пожежної безпеки склопластиків

необхідно відзначити використання у склопластикових системах поліефірних та епоксидних (більш технологічних) зв'язуючих, схильних до більш інтенсивного коксоутворення під час термодеструкції.

Також на показники пожежної безпеки та міцнісні характеристики полімерних композиційних матеріалів певний вплив мають умови та параметри виготовлення (формування) виробу з цих матеріалів.

Аналіз робіт за даною тематикою дозволив встановити основні методи зниження ППН полімерних композиційних матеріалів:

1. синтез важкогорючих полімерів;
2. хімічна модифікація полімерів;
3. застосування антипіренів та/або наповнювачів;
4. нанесення вогнезахисних покриттів.

При виробництві сучасних композитів основна увага приділяється саме вказаним методам. Але відомо, що при введенні в полімерні матеріали антипіренів або наповнювачів погіршуються фізико-механічні властивості композиційної системи (що є принциповим для композитів), а нанесення вогнезахисних покриттів призводить до додаткових технологічних та фінансових витрат. Тому одним із перспективних методів зниження рівня пожежної безпеки полімерних композиційних матеріалів є застосування у композиційній системі нових негорючих (із зниженою горючістю) полімерів в процесі їх виробництва (формування).

Таким чином, не зважаючи на широке використання склопластиків та подальшу перспективність їх використання, зниження пожежної безпеки склопластиків на основі поліепоксидних зв'язуючих в процесі їх формування є актуальною науково-практичною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі пожежної і техногенної безпеки об'єктів та технологій Національного університету цивільного захисту України (НУЦЗ України) у рамках Державної програми забезпечення пожежної безпеки в Україні на 2000 - 2010 р.р., а також у рамках науково-дослідної роботи

"Розробка і дослідження вогнезахисних зв'язуючих, схильних до карбонізації" (держ. реєстраційний номер – 0107U003091), в якій автор приймав участь у якості виконавця.

Мета й завдання дослідження. Метою дисертаційного дослідження є зниження ППН склопластиків на основі поліепоксидних зв'язуючих, що коксується, за рахунок оптимізації параметрів формування.

Відповідно до поставленої мети дисертаційної роботи були сформульовані наступні задачі дослідження:

- ◆ аналіз застосування склопластикових матеріалів, вивчення їх ППН та способів їх зниження;
- ◆ обґрунтування вибору та отримання модифікованих поліепоксидних зв'язуючих, що вміщують зв'язані ароматичні ядра, які дозволяють знизити ППН в умовах розвитку пожежі;
- ◆ дослідження процесів горіння та вигорання, температури спалахування запропонованих склопластикових систем, а також розробка регресійної моделі залежності температури спалахування склопластикової системи від умов формування;
- ◆ розробка регресійної моделі залежності кисневого індексу склопластикової системи на основі запропонованих поліепоксидних зв'язуючих в залежності від умов формування;
- ◆ дослідження та оцінка процесу руйнування і розміцнення, а також розробка регресійної моделі залежності міцнісних характеристик склопластикової системи на основі запропонованих поліепоксидних зв'язуючих в залежності від умов формування;
- ◆ ідентифікація оптимальних значень показників пожежної небезпеки склопластиків, що досліджуються. Оптимізація параметрів формування та розробка рекомендацій щодо виготовлення нових полімерних композиційних матеріалів (на основі епоксидованих дінафтолів) з покращеними міцнісними характеристиками і показниками пожежної небезпеки та порівняння отриманих значень з промисловими аналогами.

Об'єкт дослідження – вплив умов формування склопластиків на основі поліепоксидних зв'язуючих на їх показники пожежної небезпеки.

Предмет дослідження – оптимальні умови формування склопластиків на основі поліепоксидних зв'язуючих, що забезпечують екстремальні значення показників пожежної небезпеки.

Методи дослідження. Для досягнення мети і розв'язання поставлених завдань були використані теоретичні та експериментальні методи досліджень: математичне моделювання впливу температури на полімерні матеріали, регресійний аналіз, чисельні методи оптимізації, методи планування експерименту, методи ІЧ-спектроскопії, методи динамічних міцнісних випробувань, методи експериментального визначення теплофізичних параметрів полімерних матеріалів.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в зниженні ППН при застосуванні в склопластикових системах зв'язуючих на основі епоксидованих дінафтолів в залежності від параметрів формування, а саме:

- вперше отримано комплекс математичних моделей щодо опису показників пожежної небезпеки склопластиків на основі епоксидованих дінафтолів та їх міцнісних характеристик у залежності від умов формування, який дозволив ідентифікувати оптимальні умови формування за критерієм максимального значення суми відносних величин кисневого індексу, температури спалахування та міцності композиту;
- вперше встановлено, що підвищення температури спалахування склопластику на основі епоксидованого дінафтолу обумовлюється інтенсивністю проходження піролітичних перетворень на початковій стадії розвитку стандартної пожежі;
- подальший розвиток отримав метод зниження ППН склопластиків шляхом хімічної модифікації поліепоксидного зв'язуючого у склопластиковій системі дінафтолами з інтенсивним коксоутворенням при їх термічному розкладанні;

- удосконалено методи визначення закономірності втрати міцності і руйнування конструкційних склопластиків на основі поліепоксидних зв'язуючих в умовах розвитку і припинення пожежі. Визначено характеристики впливу структурних перетворень в полімерній матриці та її часткового піролізу на довговічність запропонованого склопластику.

Практичне значення отриманих результатів.

- Отримані в роботі результати експериментальних досліджень з визначення температури спалахування, кисневого індексу, міцності, лінійної швидкості поширення полум'я та масової швидкості вигорання, а також розроблені на їх основі математичні моделі дозволяють запропонувати склопластики на основі епоксидованого дінафтолу з заданими характеристиками як по міцності, так і по ППН, що перевищують промислові аналоги на величину 6,5-48,5%.
- Результати роботи впроваджені на ТОВ «Склопластикові труби» (м. Харків) для використання в якості основи зв'язуючого при виробництві склопластикових погонажних виробів, що виконують функцію конструкційних виробів – несучих опорних елементів для гірничо-шахтного будівельного обладнання.
- Алгоритм експериментальних досліджень та отримані математичні моделі з розрахунку ППН склопластиків впроваджені в навчальний процес НУЦЗ України при викладанні дисципліни «Пожежна профілактика технологічних процесів».

Особистий внесок автора. Дисертація є самостійною роботою автора.

У публікаціях, написаних у співавторстві, авторові належать: узагальнення результатів з дослідження довговічності [10], тривалій міцності [11], а також причинам втрати міцності та руйнування полімерних композитів при вогневих випробуваннях [12, 13, 14, 15], внесення пропозицій щодо отримання і застосування епоксидованих дінафтолів як основи зв'язуючого для армованих пластиків [16], створення методики проведення досліджень та

аналіз їх результатів, побудова алгоритму математичної моделі отримання (формування) склоармованого композиту [17], постановка задачі дослідження і аналіз механізму структуризації зв'язуючого композиту [18 – 20] і горючості в умовах розвитку пожежі [21,22].

Апробація результатів дисертації. Основні положення й результати роботи доповідалися та обговорювалися на: науково-практичній конференції «Пожежна безпека та охорона праці» (м. Черкаси, Академія пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля, 14.05.2008 р.); XXIV Міжнародній науково-практичній конференції з проблем пожежної безпеки, присвяченої 75-річчю створення інституту (м. Москва, ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 3-4 липня 2012 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Чрезвычайные ситуации: теория, практика, инновации» (м. Гомель, Гомельський інженерний інститут МНС Республіки Білорусь, 22-23 травня 2014 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Забезпечення пожежної та техногенної безпеки» (м. Харків, НУЦЗ України, 30-31 жовтня 2014 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Забезпечення пожежної та техногенної безпеки» (м. Харків, НУЦЗ України, 29-30 жовтня 2015 р.).

У повному обсязі результати роботи були розглянуті на наукових семінарах кафедри пожежної і техногенної безпеки об'єктів та технологій НУЦЗ України (2006-2016 р.р.) і на науково-технічних семінарах НУЦЗ України (2006-2016 р.р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 10 статтях у спеціалізованих наукових виданнях України, двох статтях у іноземних виданнях і 5 доповідях на міжнародних і національних наукових конференціях.

РОЗДІЛ 1

ВИКОРИСТАННЯ ТА ПОЖЕЖНА НЕБЕЗПЕКА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Аналіз використання полімерних композиційних матеріалів

За даними досліджень [23], проведених за період 2009-2015 рр., встановлено (рис. 1.1), що за останній час існує тенденція до суттєвого збільшення ринку використання виробів на основі полімерних композиційних матеріалів (склопластиків). Загальний обсяг світового ринку використання склопластиків складає 1,2 млн. т на рік.

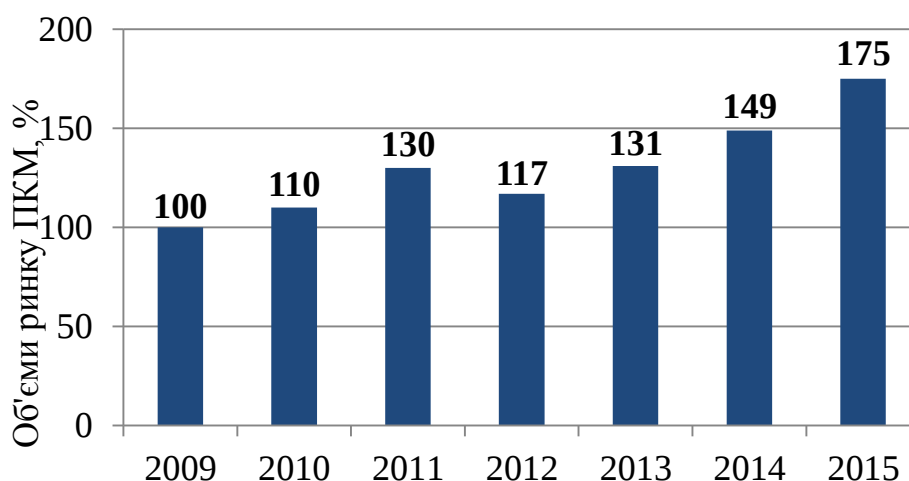


Рисунок 1.1. Динаміка ринку склопластиків

Аналіз рис. 1.1 показує, що за наведений період обсяг світового ринку склопластиків збільшився на 75% (у середньому - 12,5% за рік). Це, в свою чергу, характеризує перспективи подальшого використання полімерних зв'язуючих для виготовлення склопластикових систем.

До сучасних і поширених полімерних матеріалів відносяться склопластики, що знайшли широке застосування у будівельній індустрії як несучі та огорожуючі конструкції, у авіаційній промисловості та

машинобудуванні в якості конструктивних елементів літаків, автомобілів, кораблів тощо (рис 1.2).



Рисунок 1.2. Приклади використання склопластиків

За галузями використання вироби із склопластиків розподіляються згідно з рис. 1.3.

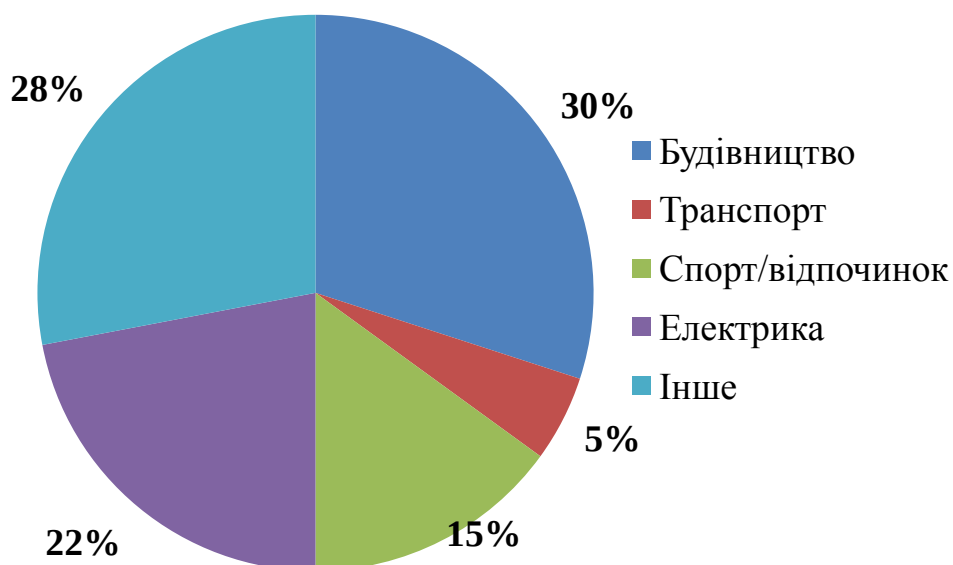


Рисунок 1.3. Галузі застосування склопластиків

Удосконалення виробів і технологічних конструкцій, що виконують різноманітні функції, призвело до широкого використання неметалічних композиційних матеріалів, основною перевагою яких є високі характеристики питомої міцності при різних видах навантаження, високий опір на удар [2]. У галузі промислового і цивільного використання в якості

конструкційних елементів найбільшого поширення набули пластики на основі склоармуючого матеріалу і полімерного зв'язуючого, які найбільш прийнятні для застосування по сукупності техніко-економічних показників [2, 23]. Впровадження цих матеріалів в різних галузях пов'язане з необхідністю рішення низки технічних завдань, одним з яких є забезпечення їх пожежної безпеки, і, зокрема, можливості експлуатації конструкційних елементів з композиту в умовах розвитку і гасіння пожежі [2, 23, 24].

1.2. Аналіз пожежної безпеки використання полімерних композиційних матеріалів

Суттєвим фактором, який стримує впровадження різноманітних полімерних матеріалів, є їх пожежна небезпека, обумовлена горючістю і супутніми з нею процесами [1, 2, 4, 23 – 27]. Пожежна небезпека матеріалів і виробів з них визначається в техніці наступними характеристиками:

- 1) *горючість*, тобто здатність матеріалу спалахувати, підтримувати і поширювати процес горіння;
- 2) *димоутворення* при горінні і дії полум'я;
- 3) *токсичність* продуктів горіння і піролізу (розкладання речовини під дією високих температур);
- 4) *вогнестійкість конструкції*, тобто здатність зберігати фізико-механічні (міцність, жорсткість) і функціональні властивості виробу при дії підвищених температур.

У свою чергу, горючість – це комплексна характеристика здатності матеріалу чинити опір впливу факторів припинення горіння. Вона включає наступні величини (показники пожежної безпеки):

- 1) температуру спалахування або самопалахування;
- 2) швидкості вигорання і поширення полум'я по поверхні;
- 3) параметри, що характеризують умови, при яких можливий процес горіння, що самопідтримується, наприклад, склад атмосфери (кисневий

індекс) або температура (температурний індекс) [2].

Слід зазначити, що перераховані вище показники пожежної небезпеки і горючості часто є суперечливими і поліпшення однієї з властивостей може супроводжуватися погіршенням інших. Крім того, введення домішок, що знижують пожежну небезпеку полімерних матеріалів, як правило, призводить до погіршення фізико-механічних та інших експлуатаційних властивостей, а також до підвищення собівартості матеріалу.

Синтетичні полімери не поведуться при нагріві аналогічно металам, природному каменю або типовому представникові природного полімеру, такому, як деревина. При підвищенні температури (при пожежі) перед стадією розкладання синтетичні полімери проходять стадію вискоеластичного стану. Матеріал розм'якшується і втрачає міцність при усіх видах статичного навантаження [24]. Крім того, на цій стадії починається інтенсивне виділення летких продуктів, що інтенсифікує горіння матеріалу.

У результаті аналізу робіт за тематикою зниження пожежної небезпеки полімерів були визначені основні методи зниження показників пожежної небезпеки полімерних композиційних матеріалів [25], а саме:

- 1) синтез важкогорючих полімерів;
- 2) хімічна модифікація полімерів;
- 3) застосування антипіренів та/або наповнювачів;
- 4) нанесення вогнезахисних покриттів.

Одним із факторів оцінки горючості полімерних матеріалів є показник кисневого індексу (KI).

Так, О.О. Берлін у своїй роботі [2] наводить дані зі збільшення кисневого індексу полімерів і залежності від вмісту в них інертних наповнювачів.

Як видно з даних, представлених на рис. 1.4, при введенні наповнювача (оксиду або гідроксиду алюмінію) його позитивний вплив починає

проявлятися при концентрації в матеріалі (50-90)%, що дозволяє збільшити значення кисневого індексу в 2-3,5 рази [2].

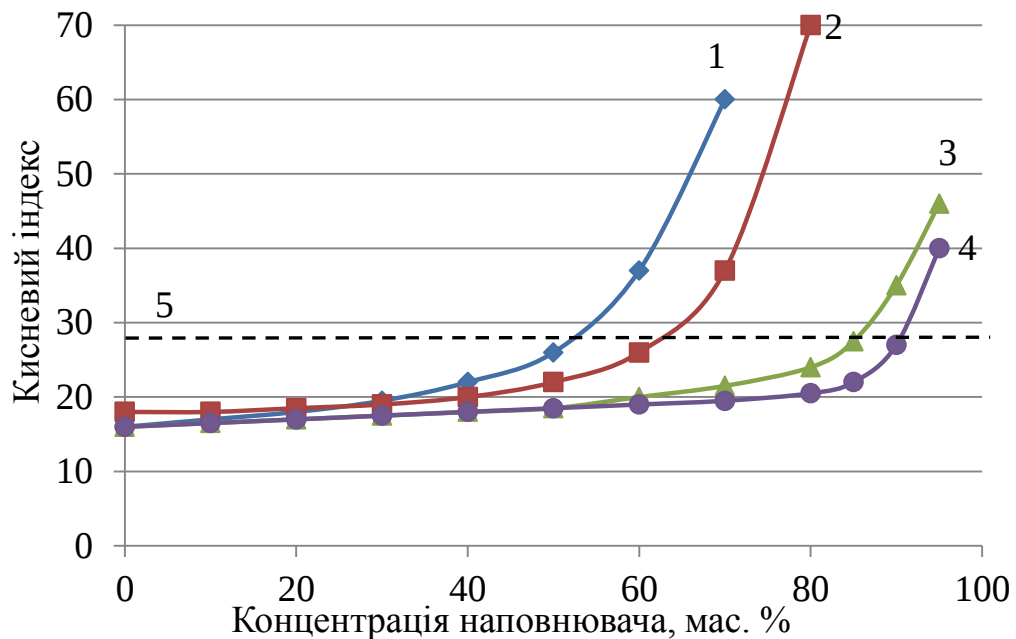


Рисунок 1.4. Залежність горючості (KI) поліоксиметилєну (1, 3) і поліетилєну (2, 4) від концентрації: 1, 2 – Al(OH)_3 ; 3, 4 – Al_2O_3 . 5 – границя «самозагасання» (KI = 27) [2]

Проте, як повідомляє автор цих досліджень, при великих концентраціях наповнювача матеріал стає крихким, його фізико-механічні властивості не задовольняють необхідним вимогам. Так, дані за показниками міцності традиційно вживаних для отримання склопластиків зв'язуючих вказують, що при введенні ефективних концентрацій наповнювача міцнісні характеристики зв'язуючих знижуються на (25-40)% (рис. 1.5) (що є принциповим при їх використанні у склопластикових системах).

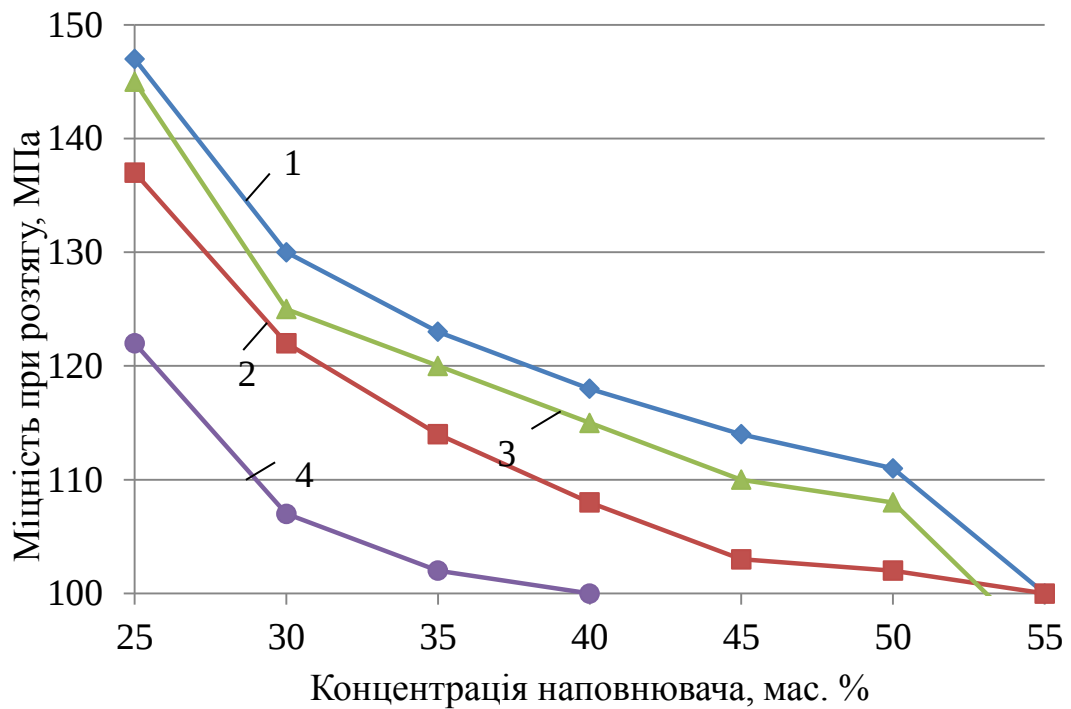


Рисунок 1.5. Залежність міцності при розтягу бромвмісного епоксидного зв'язуючого (1, 3) і фенолоформальдегідного зв'язуючого ФПР-520 (2, 4) від концентрації: 1, 2 – $\text{Al}(\text{OH})_3$; 3, 4 – Al_2O_3 [2]

Це, у свою чергу, звужує сферу можливого застосування цієї категорії полімерних матеріалів, не дозволяючи застосовувати їх для несучих конструкцій із склопластиків.

Окрім цього, недоліком такого рішення є те, що введення наповнювачів, окрім міцності, також знижує адгезію системи «зв'язуюче – склопластиковий наповнювач», а також впливає на виборчу взаємодію компонентів склопластику, з чого можна зробити висновок про складність застосування наповнених систем для отримання склопластику.

Разом із цим, є ряд робіт [28, 29], відповідно до яких завдання зниження пожежної небезпеки вирішується шляхом введення в епоксифенольну композицію для просочення препрегів і отримання склопластиків блоксополімеру (поліетиленоксиду і сополімеру, етилену і пропілену). Розглядається теплоізолююча здатність шаруватого композиту та її поліпшення за рахунок дії теплопоглинального наповнювача, який

міститься в композиції у вигляді міцел. Останні зберігаються в склопластику після ствердіння і здатні до плавлення при нагріванні, поглинаючи при цьому тепло. Це призводить до збільшення кількості тепла, необхідного для запалювання склопластику. При цьому автори не розглядають характерні недоліки, які властиві зв'язуючим, де суміщено реактопласт з термопластом. Так, поєднання (наповнення) термопластом реактопластів негативно впливає на формування структури сітчастого полімеру в процесі ствердіння: виникає велика усадкова напруга і внаслідок цього – мікротріщини, що неприйнятно для систем, які використовуються в якості самостійних конструкційних елементів навіть за нормальних (природних) умов експлуатації. При експлуатації цих систем під дією температури (в умовах пожежі) негативний вплив цих факторів підсилюється.

Модифікації полімерів приділена увага в роботі [7]. Запропоновані до експлуатації заздалегідь піролізовані склопластики на основі фенолоформальдегідних та епоксифенольних смол. Описано застосування піролізованих шаруватих пластиків у виробках, що працюють під навантаженням і при високих температурах. Карбонізації піддаються вироби, заздалегідь відформовані з шаруватих або волокнистих пластиків, отверджене зв'язуюче в яких утворює найбільшу кількість міцного коксу. Як посилюючий наповнювач застосовують графітовані, вугільні або кремнеземні (скляні) волокна або тканини. Піроліз проводять в атмосфері інертного газу або вакуумі при $(815-830)^{\circ}\text{C}$ із швидкістю нагріву $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Автори підкреслюють, що такий режим піролізу зводить до мінімуму розшарування матеріалу і сприяє збереженню геометрії і міцності виробу. Після піролізу матеріали стають дуже пористими, тому вироби рекомендується просочувати розчинами смол (тобто – піддавати додатковій технологічній обробці).

Окрім цього, зміни, що відбуваються в матеріалі при підвищенні температури піролізу до 600°C , викликають значне зниження міцності склопластиків. Проте, в інтервалі $(600-950)^{\circ}\text{C}$ зменшення міцності скляного

наповнювача компенсується деяким зростанням відповідного показника коксового залишку зв'язуючого. Тому межа міцності, за свідченням авторів, при статичному вигині склопластика зберігається на одному рівні. Слід зазначити, що цей показник оцінений авторами по залишковій міцності матеріалу – після охолодження матеріалу з швидкістю $1^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

У табл. 1.1 наведено характеристики склопластиків на основі модифікованих галогенвмісних зв'язуючих [30]. Розглянуті склопластики мають підвищені значення кисневого індексу, що, в свою чергу, призводить до зниження їх горючості.

Таблиця 1.1

Деякі характеристики модифікованих склопластиків [28]

Опис зразків	КІ (після обробки), %	Втрата маси, %	Пористість, %
Склопластик: склотканина T10+УП-645	29	11,5	12,6
Склопластик: склотканина T10+ЕХД (перший)	30,5	8,2-8,8	15,4
Склопластик: склотканина T10+ФПР-520	29	10,1-10,4	11,1

Разом із цим, ці композиції характеризуються наступними незадовільними показниками:

- термодеструкція, що протікає в інтервалі температур $(300-600)^{\circ}\text{C}$, супроводжується великими втратами маси;
- відбуваються значні зміни розмірів зразків;
- спостерігається збільшення пористості матеріалу.

Усе це веде до необхідності додаткової обробки зразків, тобто просочення розчинами смол для подальшої експлуатації виробів з них.

Як приклад синтезу нових зв'язуючих для застосування їх у склопластиках можна виділити запропоновані в [31] фосфорхлорвмісні метакрилати на основі хлорангідридів фосфонової та фосфорної кислот (ФОМ). Ці сполуки мають досить високі показники кисневого індексу (табл. 1.2), задовольняють технічним вимогам, що висуваються до цього класу конструкційних матеріалів, і мають наступні фізико-механічні характеристики: руйнуюча напруга при стисканні – (300-305)МПа, руйнуюча напруга при міжшаровому зсуві – 30 МПа, модуль пружності – 21,0 ГПа.

Таблиця 1.2

Кисневий індекс склопластиків на основі фосфорхлорвмісних метакрилатів

Фосфорвмісний модифікатор	Склад композиційного матеріалу, %		Вміст елементів у матеріалі		Кисневий індекс, %
	Скло-тканина	З'вязуюче	Фосфор	Хлор	
ФОМ-2	54,8	45,2	1,0	3,3	30,5
ФОМ-2-ХМ	75,4	24,6	1,7	5,2	28,5
ФОМ-2-ХЭ	43,9	23,1	0,9	3,9	27
ФОМ-2-ХП	69,4	30,6	0,6	3,0	28
ФОМ-2-ДХП	67,4	32,6	0,3	2,7	27,5
ФОМ-2-Ф	30,2	39,8	0,7	2,7	28,5
ПН	62,6	37,4	-	-	24

До недоліків цього методу зниження пожежної небезпеки композиційних матеріалів можна віднести використання при синтезі в якості каталізаторів ряду азотвмісних органічних сполук: діметиламіноетилметакрилат (ДМАЕМ), тетраетилбензіламмонійхлорид (ТЕБАХ), гексаметилфосфортріамід (ГМП), а також N,N-діметилпропіленмочевина (ДМПМ) і продукт Т-2 (антипірен «Нофлан»). Їх

застосування, а також багатокomпонентна складова зв'язуючого ускладнює технологічний процес виробництва склопластику. Крім того, для надання міцності полімерному зв'язуючому в макромолекулу надалі вводяться ланки бутілакрилату.

Другим негативним чинником є вміст у склопластику (3-5) % хлору (а в початковому зв'язуючому в (3-5) разів більше). Хоча в роботі [31] не наводяться дані щодо процентного складу летких продуктів, що виділяються при горінні склопластику, низька ГДК хлору побічно свідчить про їх досить високу токсичність.

Крім того, існує ціла серія патентів з отримання вогнестійких полімерних епоксифенольних зв'язуючих для препрегів з наступним пресуванням пакету й отримання листового склопластику [28, 32 – 37]. Їх основною відмінною особливістю є додаткове введення до складу реакційних компонентів антипіренів – сполук фосфору, які мають здатність до зниження горючості, діють у поверхневій і передполум'яній зонах і слугують джерелами негорючих летких продуктів, що виділяються [34, 35, 38]. Проте застосування в цих композиціях близько 5 % сполук фосфору приводить до істотного підвищення крихкості полімеру, що обмежує сферу його застосування і технологічність виробництва.

Для застосування в класичних системах також було запропоновано використання порошкового антипірену: порошок гідрооксидів алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$, магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$, титана $\text{Ti}(\text{OH})_4$ [29].

У роботі [29] описаний спосіб формування склопластику, в якому вказано, що введення антипіренів відбувається тільки на поверхні склопластику. Також в описі вказано, що технологічні втрати антипіренів у процесі формування складають сумарно 10 %. Крім того, в повідомленні не вказуються показники поширення полум'я поверхнею і швидкості вигорання матеріалу (табл. 1.3).

Існують й інші способи підвищення пожежної безпеки композиційних матеріалів, в яких запропоновані конструкційні рішення [39]. До таких

можна віднести композитні матеріали ламінарної структури на основі армованих скловолокном полімерів (ненавантажених компонентів стільникової структури з внутрішнім рідинним охолодженням). Таке технічне рішення забезпечує збереження вогнестійкості конструкції протягом 90 хвилин в режимі, близькому до умов розвитку стандартної пожежі.

Безперечним фактом є те, що такого роду конструкції не можуть отримати широкого застосування, зважаючи на складність виконання і додаткового використання спеціального технологічного устаткування.

Таблиця 1.3

Деякі показники горючості препрегів із нанесеними порошковими антипіренами

Опис зразків	К-ть шарів	Товщина, мм	Класифікація
Склопластик: склотканина Т15П76+ФПР-520+Al(OH) ₃ у співвідношенні 50+50 (мас.%)	4	1,15	Важкогорючий
	8	2,36	
	12	3,48	
Склопластик: склотканина Т15П 76+УП-2227+ Mg(OH) ₂ у співвідношенні 65+35 (мас.%)	4	1,10	Важкогорючий
	8	2,17	
	12	3,34	
Склопластик: склотканина Т15П 76+ЭНФБ-2М+Ti(OH) ₄ у співвідношенні 80+20 (мас.%)	4	1,0	Важкогорючий
	8	2,08	
	12	3,25	
Склопластик: склотканина Т15П76+ФПР-520, отримана способом-прототипом	8	2,0	Самозагасання

Проте представлені експериментальні дані вказують на здатність склопластикових теплоізолюючих листів зберігати монолітність огорожуючої конструкції, незважаючи на інтенсивну термоокислювальну деструкцію, що поєднує в собі деполімеризацію і піроліз зв'язуючого.

Якщо спрощено розглядати умови однобічного нагрівання склопластику на основі зв'язуючого, що коксується, то його переріз, на думку авторів [5], включатиме прококований шар, зону піролізу і частину неуразеного теплом матеріалу, які мають різні теплофізичні і фізико-механічні властивості. Причому неушкоджений шар склопластику з початковими властивостями в основному сприймає силові навантаження, а прококований і зона піролізу – основну частину теплової дії. Проте, до такого стану матеріал може бути доведений після закінчення певного часового інтервалу, що визначається темпом нагріву за відповідних умов розвитку пожежі. Під дією температури матеріал спочатку прогрівається і в ньому виникає несталій градієнт температур. Отже, частина шару матеріалу під дією тепла може бути розм'якшена (перейти у високоеластичний стан), що, безперечно, відображається на показниках пожежної небезпеки матеріалу [21].

Таким чином, автори в більшості джерел при вивченні питання зниження показників пожежної небезпеки керувалися принципами зниження горючості шляхом введення у полімерне зв'язуюче антипіренів та наповнювачів. У роботах [4, 26 - 29] пропонувалося не розглядати початкові синтезовані полімерні зв'язуючі з досить низькими показниками пожежної небезпеки.

Перетворення вихідних полімерів, вплив зміни їх структури під впливом температури на показники пожежної небезпеки з урахуванням застосування їх в склопластикових системах також не вивчалось у достатній мірі.

Тому задача забезпечення пожежної безпеки полімерних композиційних матеріалів вимагає розробки нових матеріалів, які мають знижені показники пожежної небезпеки і технологічність переробки та випуску готових виробів.

1.3. Оцінка можливості використання нафталенвмісних зв'язуючих для отримання полімерних композиційних матеріалів зі зниженими показниками пожежної безпеки

Виходячи з основних теплофізичних властивостей, які визначають схильність матеріалу до структуризації і зуглення при дії високих температур, пріоритет при розробці композитів зі зниженими ППН слід надати полімерним зв'язуючим, що мають високотемпературну карбонізацію [1].

Так, в дослідженнях [1, 16, 40] вказано, що для полімерних матеріалів з підвищеним виділенням коксового залишку при горінні характерно збільшене значення кисневого індексу (рис. 1.6), що в свою чергу безпосередньо впливає на їх горючість.

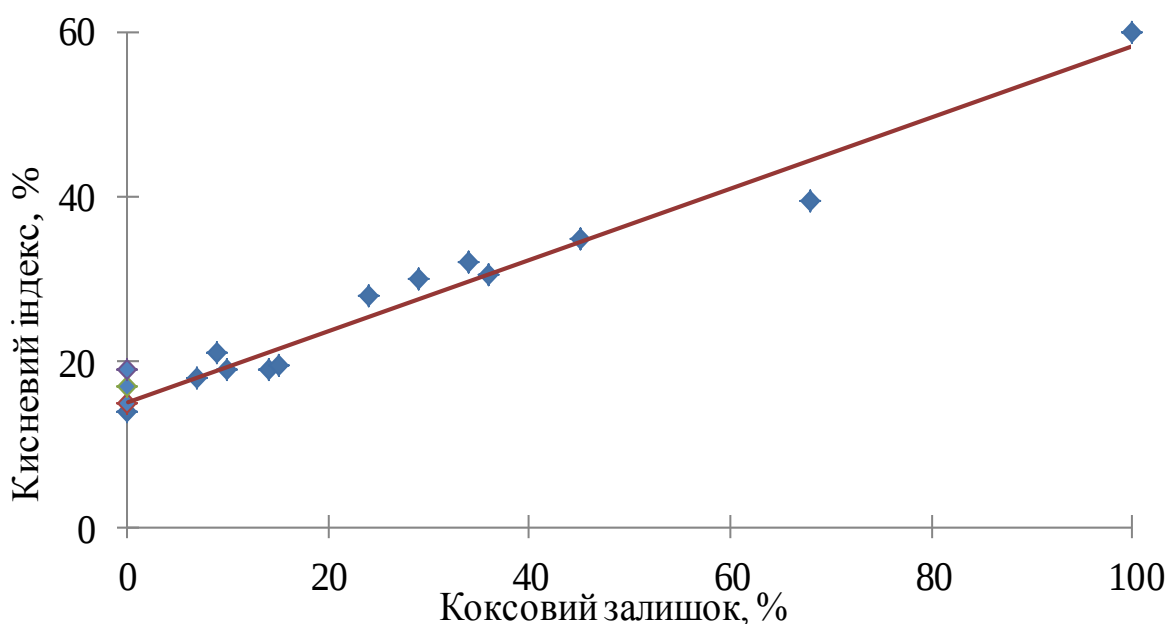


Рисунок 1.6. Залежність кисневого індексу полімерів від виходу коксового залишку при піролізі: 1 – поліформальдегід; 2 – поліетилен, поліпропілен; 3 – полістирол, поліізопрен; 4 – поліамід; 5 – целюлоза; 6 – полівініловий спирт; 7 – поліетилентерефталат; 8 – поліакрилонітрил; 9 – епоксидна смола (ЕД-20); 10 – поліфеніленоксид вогнезахисний; 11 – полікарбонат; 12 – номекс вогнезахисний; 13 – полісульфон; 14 – кінол (фенолформальдегідний полімер); 15 – поліімід; 16 – вуглець

Таким чином, для вирішення задачі зниження пожежної небезпеки полімерного склопластикового композиту слід детальніше зупинитися на аналізі його теплової і термічної стійкості при високотемпературному нагріві.

Вивчення поведінки полімерних матеріалів у різних умовах нагріву являє собою великий практичний інтерес. Цьому сприяє розширення сфери застосування полімерів у сучасних машинах, апаратах, а також конструкціях спеціального призначення, окремі вузли яких піддаються інтенсивній тепловій дії. Для цього модифікування властивостей полімерних матеріалів здійснюють попереднім піролізом. Так, в роботах [41, 42] описується застосування шаруватих пластиків у виробах, що працюють під навантаженням при високих температурах. Попередній піроліз таких виробів стабілізує їх розміри і властивості, зменшує зношення матеріалу в період експлуатації.

При розгляді процесу проходження піролітичних перетворень композиту під час розвитку пожежі умови наростання температури на початковій стадії розвитку стандартної пожежі приймалися, як початкові. Обмежувалися 15-хвилинним інтервалом, який відповідає досягненню температури 740°C в умовах стандартної пожежі. Така температура за даними [41, 43] займає середнє положення між температурою займання і температурою спалахування шаруватих пластиків на основі епоксифенольних і фенольних зв'язуючих і дозволяє розглядати початкову стадію розвитку пожежі як теплову обробку матеріалу. При цьому, швидкість наростання температури в середньому на порядок перевищує швидкості нагріву при піролітичній обробці склопластиків. Відповідно, градієнт температур по перерізу зразка значно вищий, що неминуче призведе до зростання термічної і механічної напруги в процесі нагріву. Між тим, доля речовини, що розкладається, внаслідок короткочасної тривалості теплової дії при швидкісному нагріві, буде менше. Крім того, на практиці спостерігаються випадки, коли матеріал у конструкціях, які задовільно

чинять опір впливу високих температур, руйнується при нижчих температурах у ході одноразового нагріву і наступного охолодження. У цьому випадку руйнування відбувається під впливом внутрішньої термічної напруги, яка виникає внаслідок наявності температурного градієнта і невідного теплового розширення окремих частин твердого тіла [44].

Окрім цього, за даними роботи [42], пори, що виникають під час температурної дії на матеріал (пористість поверхневого і приповерхневого шару), зменшують площу поперечного перерізу і є концентраторами напруги, що, у свою чергу, впливає на можливість запалювання і горіння матеріалу. Проте той факт, що пористий матеріал менш теплопровідний, чим безпористий, дозволяє стверджувати, що умови прогрівання матеріалів як в умовах розвитку пожежі, так і при піролітичній обробці з малою швидкістю нагріву практично співпадатимуть.

Таким чином, успішне розв'язання задачі з модифікації композиту в умовах зростання температури при розвитку пожежі може бути зведене до знаходження такої полімерної зв'язки, в якій здійснюється проходження складних внутрішньо молекулярних перетворень – розкладання і часткове видалення окремих складових елементів макромолекул, утворення вільних радикалів і їх наступна рекомбінація, молекулярна асоціація й ізомеризація. В результаті цих процесів можуть утворюватися принципово нові структури, що відрізняються від початкових значно вищою термодинамічною стійкістю та зниженим рівнем пожежної небезпеки.

Межею подібного роду термохімічних перетворень, що протікають при нормальному тиску і температурі $\sim (2000-3000)^{\circ}\text{C}$, є утворення систем, що складаються з конденсованих ароматичних кілець і мають відносно впорядковану структуру, яка наближається до структури графіту [45].

При температурі до 800°C , що відповідає інтервалу початкової стадії розвитку стандартної пожежі, відбувається лише часткове звуглювання зв'язуючого з помітним збільшенням пористості, пов'язаної з його термічною деструкцією у приповерхневому шарі. При використанні в якості матричного

зв'язуючого полімерів з системою сполучень, а також полімерів, в яких сполучні зв'язки утворюються в результаті термічної обробки (фенольні смоли або отверджені ними епоксидні), існує тенденція до утворення більш термостійких структур. Як зазначають автори [46], у процесі термічного перетворення спостерігається самостабілізація полімерів, що впливає на їх горючість.

Дослідження процесів термічної і термоокислювальної деструкції поліфенілацетилену [47], поліакрилонітрилу [48], отверджених фенолоформальдегідними смолами і епоксифенольними прекоонденсатами показало, що найбільш схильними до деструкції центрами макромолекул таких полімерів є місця стиків блоків сполучення і бічні групи, не зв'язані з основним ланцюгом полісполучення. Специфічний характер кінетичних кривих деструкції для полісполучених систем пов'язаний із протіканням конкуруючих реакцій, які обумовлюють, з одного боку, зростання ланцюга сполучення в поліароматичних структурах, що утворюються, а з іншого – розриви ланцюгів по слабких зв'язках і відривання бічних груп. Перший процес обумовлює підвищення термодинамічної стабільності системи, а другий – утворення летких продуктів. Характерно, що при кожній заданій температурі реалізується стан, коли завершуються конкуруючі реакції, але накопичуються парамагнітні центри, здатні каталізувати подальші термохімічні перетворення при підвищенні температури.

Той факт, що термоліз для ряду полімерних систем активує виникнення систем сполучення та їх розвиток, дозволяє розглянути специфічне протікання процесів деструкції з урахуванням гіпотези про локальну активацію [49]. Сутність цієї гіпотези полягає в тому, що парамагнітні центри, поява яких обумовлена наявністю (або виникненням) у полімері фракцій високомолекулярних полімергомологів із системою сполучень, утворюють комплекси з основною (діамагнітною) речовиною і активують систему в цілому. Накопичений експериментальний матеріал [50] вказує на активуючий вплив парамагнітних центрів полісполучених систем на

підвищення реакційної здатності цих систем у радикальних реакціях, а також інгібуючої активності полісполучених систем у процесах термічної і термоокислювальної деструкції полімерних речовин.

Встановлення впливу парамагнітних центрів на горючість полісполучених систем стимулювало розвиток досліджень із з'ясування можливості спрямованого регулювання надмолекулярних структур і теплофізичних властивостей низки промислових полімерів [51]. Так, на прикладі фенолоформальдегідної смоли, встановлено, що введення малих кількостей (затравки) полісполучених систем різко змінює теплостійкість і термостійкість полімерного матеріалу. У своїх дослідженнях автори обмежилися визначенням теплової і термічної стійкості матеріалу при стандартних випробуваннях (при низьких швидкостях нагріву – до 5 °C/хв.). Отримані позитивні результати свідчать про підвищення термостійкості матеріалу. При цьому слід зазначити, що ці дослідження проводилися в умовах інертного середовища (у струмі азоту або у вакуумі), що не надає права скористатися отриманими результатами з метою однозначної інтерпретації поведінки матеріалу за нормальних умов і умов термічної дії в повітряному середовищі, в тому числі і при пожежі. Окрім цього, введення парамагнітної затравки негативним чином позначається на технології отримання матеріалу. Зв'язуюче такого типу не здатне до тривалого зберігання і до багаторазової переробки при підвищених температурах, що є необхідним при отриманні композиту з препрегів.

Одним із доступних методів отримання полімерів із системою сполучених зв'язків є метод полімераналогічних перетворень у ланцюгах макромолекул [46]. Найбільш спрощеним способом проведення цього процесу є термічна обробка, а в більш жорстких умовах – звичайне нагрівання.

У першому випадку розглядаються полімери, термічна деструкція яких протікає з утворенням системи сполучених зв'язків і має спрямований характер. У таких умовах здійснюють синтез полісполучених систем на

основі полівінілхлориду, полівінілінденхлориду, полівінілового спирту, полівінілацетату, полівінілкетону. Для цих полімерів встановлені основні принципи отримання полісполучених систем, керуючись якими проводять реакції дегідрохлорування або дегідратації з наступною внутрішньомолекулярною або міжмолекулярною конденсацією. Перелічені полімери відносяться до класу термопластичних матеріалів, тому вони не набули широкого поширення в якості зв'язуючих для армованих пластиків [44].

Інший тип зв'язуючого – це термореактивні матеріали (фенольні смоли й епоксифенольні преконденсати). Для них також властиві реакції термічних перетворень. Проте, зважаючи на складність характеру процесу розриву зв'язків основного ланцюга, виділення низькомолекулярних речовин внаслідок поліконденсаційних перетворень і реакцій поліприєднання, в даному випадку коректніше говорити про деструктивні поліреакції, що призводять до модифікації сітчастого полімеру [52]. Окрім цього, накладаються певні обмеження в оцінці термостабільності у зв'язку з різною передісторією отримання сітчастого полімеру й умовами термодеструкції. Остання обставина вкрай важлива при розгляді можливої модифікації полімерного зв'язуючого композиту за різних умов розвитку пожежі.

У патенті [53] розглянуто питання підвищення пожежної безпеки композиційного матеріалу за рахунок полімерного зв'язуючого, здатного до «самостабілізації» термічних характеристик в умовах розвитку пожежі. Проведено аналіз термоотвердженої композиції на основі епоксидованого новолаку і отверджувача – біядерного ароматичного діаміна. Вказаний полімер не містить спеціальних добавок – сполук фосфору. Останні, як відомо [53], виступають основними компонентами в плані ініціації процесів карбонізації органічних зв'язуючих з утворенням ароматичних полісполучених структур. Ефект підвищеної термостабільності досягався завдяки використанню початкових сполук (епоксидного олігомеру і отверджувача) із підвищеним вмістом ароматичних кілець. У патенті не

міститься опис отримання на основі композиції армованого пластика. Основною причиною цього є тривалий режим ствердіння при підвищеній температурі (200°C) і надмірна крихкість отриманого зв'язуючого.

Серед вітчизняних промислових зв'язуючих для шаруватих пластиків особливе місце посідають епоксифенольні системи, з яких виготовляються конструкційні елементи для ряду галузей промисловості. Особливе значення склопластикові конструкції на основі епоксифенольних зв'язуючих набули в плані створення елементів конструкцій, застосованих в авіаційній промисловості [54], а останнім часом - у хімічній, нафтохімічній і вуглевидобувній промисловості [24]. Рекомендації, внесені розробниками, включають показники горючості і, за вимогами пожежної безпеки, характеристики вогнестійкості функціональних конструкцій. Основним критерієм, що забезпечує підвищену пожежну безпеку матеріалу на початковій стадії пожежі, розробники вважають здатність зв'язуючого при високих температурах до часткового звуглювання за рахунок внутрішньомолекулярних перетворень консекутивного типу [55]. Для досягнення вказаного ефекту використовується додаткове введення в полімерне зв'язуюче галогенвмісних модифікаторів. Основні патенти, розглянуті за ознакою підвищення пожежної безпеки полімерних композиційних матеріалів, передбачають застосування бромвмісних епоксидних смол як додаткового компонента. Таким чином, у більшості склопластикових конструкційних елементів з метою надання їм вогнезахисних властивостей використовують епоксифенольні преконденсати, додатково модифіковані бромвмісним епоксидним олігомером. Склопластики на його основі мають знижену горючість і задовільні міцнісні характеристики. В табл. 1.4 наведені показники горючості й основні міцнісні характеристики запропонованих до розгляду зв'язуючих зі зниженими показниками пожежної небезпеки згідно з проведенням літературним і патентним пошуком.

Таблиця 1.4

Характеристики розповсюджених зв'язуючих для вогнестійких
склопластиків на їх основі

Полімерне зв'язуюче	Руйнуюче напруження, МПа*			Т _{дестр} (втрати маси – 10%), °С	КІ, %	Т _{сп.} , °С
	розтяг	стис- нення	вигин			
Традиційні зв'язуючі						
Фенолоформальдегідна резольна смола + уротропін (прискорювач отвердження)	<u>47</u>	<u>120</u>	<u>70</u>	240	<u>26</u>	470
	85	160	280		31	
Епокситрифенольна смола + ТЕАТ (отверджувач)	<u>70-90</u>	<u>190</u>	<u>50-70</u>	245	<u>24</u>	460
	350	140	350		28	
Кремнійорганічна смола + діізоціанат (отверджувач)	<u>30</u>	<u>30</u>	<u>50</u>	270	<u>21,5</u>	440
	110	70	120		24	
Модифіковані вогнестійкі (із зниженою горючістю) зв'язуючі						
Епоксифенольне зв'язуюче + фенілфосфонова кислота + отверджувач – фенольна смола	<u>50</u>	<u>120</u>	<u>60</u>	-	<u>27</u>	-
	165	140	290		-	
Епоксифенольне зв'язуюче + блоксополімер (поліетиленоксиду та сополімеру етилену и пропілену) + отверджувач – фенольна смола	<u>90</u>	-	<u>55</u>	-	<u>27</u>	-
	210		220		-	
Модифікований епоксидний олігомер УП-3148 (ЕХД) + фенольна смола резольного типу СФ-314(А) – отверджувач	<u>70</u>	<u>95</u>	<u>60</u>	220	<u>27</u>	480
	300	330	350		30	

Продовження таблиці 1.4

Суміш олігомерів: епоксидіановий	<u>65</u>	<u>90</u>	<u>55</u>	230	<u>27</u>	470-
ЕД-20 + УП-631 (продукт	330	250	280		28	510
конденсації епіхлоргідрин з						
тетрабромдифенілолпропаном) +						
отверджувач – фенольна смола						
новолачного типу (СФ-010)						

Примітка. У чисельнику вказані значення величин блочного зв'язуючого, в знаменнику – при використанні його в склопластиковій системі.

Аналіз даних табл. 1.4 показує, що при використанні в склопластикових системах модифікованих для зниження горючості полімерних зв'язуючих у деяких випадках спостерігається зниження показників пожежної небезпеки. При цьому основна маса полімерів модифікована бромвмісним епоксидним олігомером. Розрахункові значення емпіричного співвідношення атомарного вуглецю до водню показують, що система на основі бромвмісного зв'язуючого має достатній ступінь ароматичності.

Це сприяє проходженню поліконденсаційних перетворень при високотемпературному нагріві. Результатом є підвищені значення коксових залишків (близько 25%), які були отримані в результаті термографічних досліджень [21, 56].

У той же час, за даними динамічних і статичних теплових випробувань, для епоксифенольних зв'язуючих і бромвмісного зв'язуючого на їх основі характерне попереднє розм'якшення (перехід із склоподібного стану у високоеластичний). Особливо слід підкреслити, що у присутності бромвмісного зв'язуючого олігомеру матеріал переходить у в'язкоплинний стан при більш низьких температурах.

Отже, незважаючи на модифікуючу дію бромвмісного олігомеру, що забезпечує інтенсивне звуглювання зв'язуючого по мірі нагріву, проходячи інтервал помірних температур, матеріал неминуче розм'якшується. Це призводить до підвищення його плинності і виходу летких продуктів деструкції полімерної зв'язки, що, без сумніву, має позначитися на показниках горючості композиту на його основі.

1.4. Формулювання мети і постановка задач дослідження

На основі проведеного аналізу щодо використання полімерних зв'язуючих для композиційних матеріалів зі зниженими показниками пожежної небезпеки можна зробити висновок, що в розглянутих публікаціях, повідомленнях і патентах автори не досліджували показники пожежної небезпеки при використанні в склопластиках немодифікованого зв'язуючого. Загалом при його застосуванні використовувалися вогнестійкі добавки, наповнювачі і антипірени.

Окрім цього, не проводився розгляд використання зв'язуючих із зниженими показниками пожежної небезпеки в склопластикових системах. Таким чином, питання аналізу показників композиційного матеріалу з точки зору пожежної безпеки, є недостатньо дослідженими і вимагають подальшого детальнішого розгляду.

Виходячи з особливостей будови, фізико-хімічних, пружно-міцнісних, теплофізичних і технологічних особливостей полімерів і композиційних матеріалів на їх основі, необхідно виділити головні методи підвищення їх пожежної безпеки (в даному випадку – зниження горючості).

Необхідно також враховувати й інші вимоги до цих матеріалів, що висуваються з точки зору загального призначення конструкцій з них:

1. Для забезпечення нормального режиму синтезу зв'язуючого і виготовлення з нього склопластику є необхідним достатній рівень

технологічності при виробництві полімеру і склопластику на його основі. Це забезпечується дотриманням певних вимог до компонентів зв'язуючого.

2. Важливими є низькі показники горючості полімерів, що, без сумніву, позитивно відбивається на пожежній безпеці матеріалу.

3. Композиційний матеріал і виріб з нього повинні мати задовільні в порівнянні з пропонованими промисловими зразками фізико-механічні властивості.

Виходячи з вищевикладених принципів, можна сформулювати мету досліджень.

Метою дисертаційного дослідження є *зниження ППН склопластиків на основі поліепоксидних зв'язуючих, що коксуються, за рахунок оптимізації параметрів формування.*

Відповідно до поставленої мети, у дисертаційній роботі були сформульовані та розв'язані наступні наукові задачі:

- ◆ аналіз застосування склопластикових матеріалів, вивчення їх ППН та способів їх зниження;
- ◆ обґрунтування вибору та отримання модифікованих поліепоксидних зв'язуючих, що вміщують зв'язані ароматичні ядра, які дозволяють знизити ППН в умовах розвитку пожежі;
- ◆ дослідження процесів горіння та вигорання, температури спалахування запропонованих склопластикових систем, а також розробка регресійної моделі залежності температури спалахування склопластикової системи від умов формування;
- ◆ розробка регресійної моделі залежності кисневого індексу склопластикової системи на основі запропонованих поліепоксидних зв'язуючих залежно від умов формування;
- ◆ дослідження та оцінка процесу руйнування і розміцнення, а також розробка регресійної моделі залежності міцнісних характеристик склопластикової системи на основі запропонованих поліепоксидних зв'язуючих залежно від умов формування;

◆ ідентифікація оптимальних значень показників пожежної небезпеки склопластиків, що досліджуються. Оптимізація параметрів формування та розробка рекомендацій щодо виготовлення нових полімерних композиційних матеріалів (на основі епоксидованих дінафтолів) із покращеними міцнісними характеристиками і показниками пожежної небезпеки та порівняння отриманих значень з промисловими аналогами.

1.5. Висновки

1. Встановлено, що при проведенні досліджень в області зниження пожежної небезпеки полімерних композиційних систем автори, в основному, обмежувалися розглядом пожежної безпеки композиційних систем на основі полімерних зв'язуючих в розрізі їх теплоізоляційних, вогнезахисних властивостей і показників горючості при модифікації полімерного зв'язуючого з використанням різних добавок і антипіренів. При цьому питання зниження пожежної небезпеки без застосування модифікаторів зв'язуючих в умовах розвитку пожежі не розглядалося.

2. За результатами аналізу патентної і технічної літератури встановлено, що в умовах розвитку пожежі основним критерієм вибору зв'язуючого для вогнестійких склоармованих композитів є здатність матеріалу при нагріванні до обмеженого коксоутворення й інтенсивних піролітичних перетворень.

3. Для розв'язання практичної задачі з розробки композиту з урахуванням технологічних особливостей його отримання і збереження показників пожежної небезпеки на початковій стадії пожежі перевагу слід надати зв'язуючим для склопластику на основі епоксидних олігомерів, отверджених фенольними смолами.

4. Виходячи з узагальненого механізму термоокислювальних перетворень епоксифенольних систем при характеристичних температурах, які відповідають умовам розвитку пожежі, що включає стадії розкладання і

піролізу, основну увагу слід сконцентрувати на розробці компонента зв'язуючого, що забезпечує проходження реакцій додаткової структуризації і коксоутворення.

5. Разом із дослідженнями основних закономірностей поведінки склопластиків в умовах розвитку стандартної пожежі визначено напрямок щодо отримання нових поліепоксидних зв'язуючих із комплексом високих характеристик пожежної безпеки без їхньої додаткової модифікації.

РОЗДІЛ 2

РОЗРОБКА ПОЛІМЕРНИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ ДЛЯ СКЛОПЛАСТИКІВ ЗІ ЗНИЖЕНИМИ ПОКАЗНИКАМИ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Для вирішення поставлених задач з розробки полімерних композиційних матеріалів (склопластиків) зі зниженими показниками пожежної небезпеки слід виконати наступні пункти [1, 2, 4, 23-27]:

- розгляд методики отримання епоксидованих дінафтолів для використання в склопластикових системах зі зниженими показниками пожежної небезпеки;
- проведення елементного аналізу для підтвердження отримання пропонованого зв'язуючого і його оптимального складу;
- обґрунтування вибору полімерного зв'язуючого із його ізомерів для подальшого дослідження за максимальним виходом коксового залишку;
- розгляд комплексу випробувань на встановлення низки показників пожежної небезпеки матеріалу (кисневий індекс, температура спалахування, швидкість поширення полум'я);
- дослідження та вибір параметрів формування полімерного композиційного матеріалу із оптимальними характеристиками;
- розгляд методів дослідження структурних і піролітичних перетворень у полімерних композитах в умовах розвитку пожежі;
- розгляд методів дослідження пружно-міцнісних характеристик отриманих склопластикових систем в умовах розвитку пожежі.

На основі розглянутих методів дослідження сформульовано алгоритм вибору параметрів формування склопластикових систем із зниженою горючістю, основні етапи якого наведено на рис. 2.1., а також виділено основні методи досліджень пожежонебезпечних, фізико-хімічних та пружно-міцнісних характеристик полімерних зв'язуючих та склопластиків на їх основі.

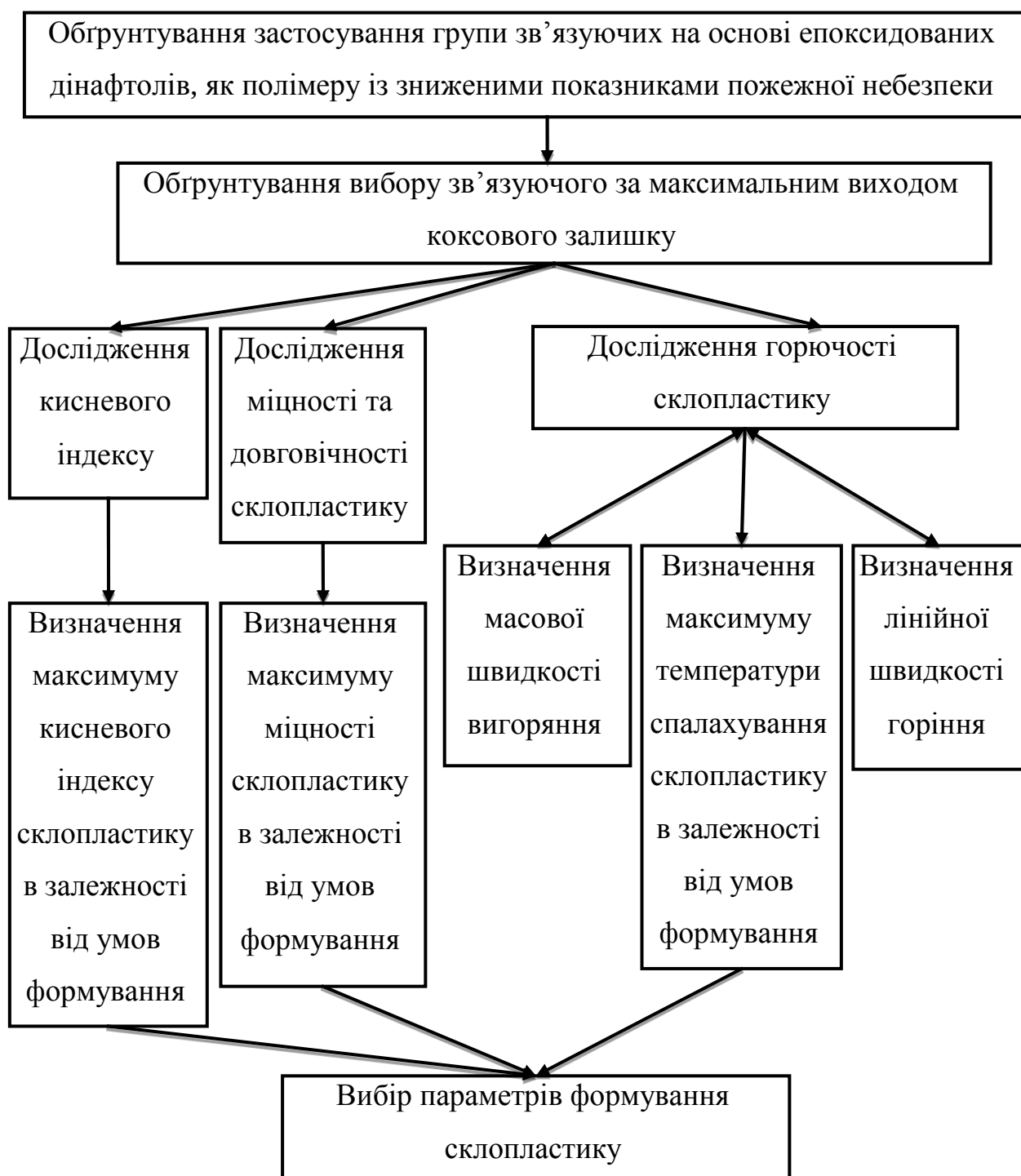


Рисунок 2.1. Алгоритм вибору параметрів для формування склопластикових систем зі зниженою горючістю

Кінцевим блоком алгоритму (рис. 2.1) є вибір оптимальних параметрів формування склопластику, в тому числі, з необхідними значеннями показників пожежної небезпеки і міцнісних характеристик.

З метою встановлення оптимальних параметрів формування склопластикових систем згідно з наведеним алгоритмом, для подальших досліджень було визначено комплекс математичних моделей залежності трьох параметрів від умов формування:

$$T_{cn} = f_1(P, T) \quad (2.1)$$

$$KI = f_2(P, T) \quad (2.2)$$

$$\sigma = f_3(P, T) \quad (2.3)$$

де T_{cn} – температура спалахування, °С; KI – кисневий індекс, %; σ – міцність на вигін, МПа; P – тиск формування, МПа; T – температура формування, °С.

Для ідентифікації математичних моделей (2.1)-(2.3) було проведено ряд експериментальних досліджень щодо впливу параметрів формування на ППН, алгоритм яких наведений на рис. 2.2. При розробці алгоритму було використано центральне композиційне ортогональне планування другого порядку.

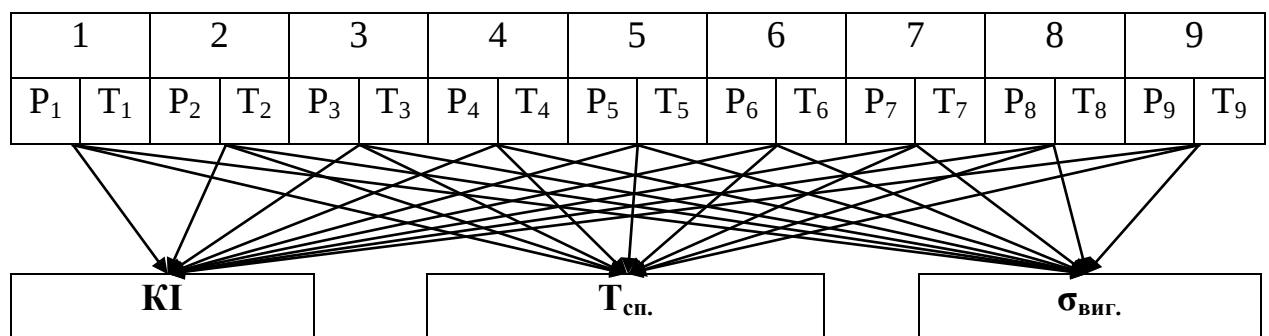


Рисунок 2.2. Алгоритм проведення експериментальних досліджень

Для проведення досліджень спочатку формувалися зразки з параметрами формування P_i та T_i , після чого визначалися значення KI_i , $T_{cn.i}$ та $\sigma_{виг.i}$.

2.1. Отримання нових поліепоксидних зв'язуючих для склопластиків зі зниженими показниками пожежної небезпеки

2.1.1. Основні вимоги до поліепоксидних зв'язуючих для склопластиків зі зниженими показниками пожежної небезпеки

Виходячи з пунктів з розробки полімерних композиційних матеріалів (склопластиків) зі зниженими показниками пожежної небезпеки, були розглянуті питання, пов'язані з отриманням (виготовленням) зв'язуючих для склопластиків, технологічності цього процесу і вимогам у цій сфері.

З полімерних композиційних матеріалів найбільш освоєними [2, 24] вважаються армовані композиційні матеріали на основі скляного наповнювача – склопластики. Для силових конструкцій у них традиційно застосовують зв'язуючі на основі епоксидних смол, які мають високу адгезію до армуючих волокон, високу хімічну стійкість і досить високі механічні характеристики при нормальних температурах. Для конструкцій, що тривало працюють при температурах вище 200°C, епоксидні смоли модифікують, змінюючи тип олігомеру або отверджувача [57]. Проте такий спосіб модифікації вимагає повної відповідності допустимій технології отримання виробів з них у рамках серійного виробництва.

Можна відзначити основні технологічні вимоги до зв'язуючого, у рамках яких допустимо здійснювати його компонування окремими складовими [2, 7, 23, 24, 44, 46, 58]:

1. Відповідно до технології попереднього просочення склотканини для надання зв'язуючим заданої технологічної в'язкості, в олігомерну основу вводять розчинники (суміш ацетону й етилового спирту). Тому з наведеними вище інгредієнтами компоненти зв'язуючого повинні мати задовільне суміщення (розчинність).

2. Препрег, отриманий у результаті просочення склотканини розчином зв'язуючого, повинен мати термін тривалого зберігання (не менше

одного місяця за температури, що не перевищує 5°C).

3. При вакуумному, автоклавно-вакуумному, контактному формуванні препрегу або отримання виробу методом попереднього намотування, необхідно суворо витримувати параметри технологічного регламенту щодо температури, тривалості ствердіння, тиску формування і його тривалості.

4. Будь-яке відхилення від регламенту або невідповідність зберігання напівфабрикатів виключає можливість отримання композитів у рамках серійного виробництва, що, в цілому, внаслідок підвищеної матеріаломісткості і трудомісткості технологічного процесу, робить випуск виробів нерентабельним.

5. Керуючись основним принципом створення композиційних систем зі зниженими показниками пожежної небезпеки, вибір зв'язуючого повинен укладатися в основні рамки перерахованих вимог технології отримання.

Одним із напрямів отримання композитів зі зниженими показниками пожежної небезпеки є застосування зв'язуючого з підвищеною термостійкістю і термостабільністю [44, 46].

Відомо [25, 47, 59], що між термічним розкладанням і горінням, термостійкістю і горючістю полімерних матеріалів існує певний зв'язок. Зв'язок між цими показниками нелінійний, оскільки горючість визначається не лише природою полімеру і полімерного матеріалу, але і складом газу, що утворюється, наявністю негорючих продуктів у газовій фазі. Так, із збільшенням вмісту галогену в полімері його термостійкість знижується внаслідок легкості руйнування зв'язків C-H, а горючість знижується завдяки зменшенню концентрації горючих летких продуктів у газовій фазі. Максимальне або повне видалення атомів водню є одним із основних напрямів у синтезі нових термостійких органічних полімерів і еластомерів.

Якщо зв'язати здатність полімеру до горіння зі швидкістю і кількістю виділення тепла в зоні полум'я, то горючість полімеру збільшиться із

збільшенням виходу активних летких продуктів деструкції (водню, метану, та ін.) і зменшиться при коксуванні. Встановлена певна кореляція [60] між вмістом водню в полімері і його верхньою та нижньою межами горіння S_{gr} (для полімерів, що не містять групи атомів, при деструкції яких виділяється тепло). Але внаслідок складності процесу горіння значне підвищення межі горіння характерне для полімерів, в яких водню міститься менше 4-5%.

Термоокислювальна деструкція отверджених фенольних і епоксидних смол проходить інтенсивно за межами $(250-315)^{\circ}\text{C}$; а вище 550°C полімер згорає. Проте піроліз при незначній долі процесів окислення в шарах, прилеглих до поверхневого, сприяє стабілізації продуктів піролізу полімеру (при високій швидкості самостабілізації, яка визначається структурою полімеру) й утворенню коксу (органічні полімери) або мінералізованих залишків (оксидів для поліорганосилоксанів) [61]. Коксування різко знижує горючість полімеру, тоді як полімери, не здатні до самостабілізації, швидко згорають. Проте горючість і таких полімерів залежить від того, на якій стадії виділяються в передполум'яну зону негорючі продукти деструкції. Випаровування їх вже на першій стадії горіння дозволяє зменшити вірогідність займання і нерідко знизити швидкість наступного горіння.

Таким чином, до найбільш ефективного способу підвищення тепло-, термостійкості і зниження горючості композиту слід віднести застосування полімерної зв'язки самостабілізуючої дії. Цей спосіб заснований на внесенні до полімерної матриці реакційноздатних сполук, що містять зв'язані ароматичні ядра. Сутність запропонованого способу полягає в тому, що в початкову систему заздалегідь можна внести «зародки коксоутворення», які здатні активувати піролітичні перетворення в зв'язуючому композиту при відносно низьких температурах, що відповідають початковій стадії розвитку пожежі.

2.1.2. Отримання зв'язуючих на основі епоксидованого дінафтолу

Найбільш доступною сировинною базою і спрощеною схемою синтезу для отримання реакційноздатних олігомерів володіють сполуки нафталенового типу [57], які є простими представниками речовин, що містять зв'язані ароматичні ядра.

У зв'язку з цим були синтезовані двохядерні нафтоли, що відрізняються положенням оксианових кілець і шарнірним угрупованням, і на їх основі отримані сітчасті полімери для шаруватих пластиків.

Для синтезу епоксидованих дінафтолів були заздалегідь отримані за методикою [62] наступні сполуки: 4,4 '- діокси- 1,1 '- дінафтіл, 2,2 '- діокси- 1,1 '- дінафтіл і 4,4 '- діокси- 1,1 '- дінафтілметан.

Отримання початкових сполук проводили таким чином:

а) 4,4 '- діокси- 1,1 '- дінафтіл - ($T_{пл.} = 300^{\circ}C$) отримують окисленням α -нафтолу у водному середовищі. Для цього α -нафтол (25 мл) розчиняють у 2,5 л дистильованої води і обробляють (додають по краплях при перемішуванні) заздалегідь приготованим 5%-м водним розчином $FeCl_3$. Отримують суміш ізомерів : 4,4 '- діокси- 1,1 '- дінафтілу і 1,1 '- діокси- 2,2 '- дінафтілу. Отриману суміш заливають бензолом і нагрівають при перемішуванні до температури $(50-60)^{\circ}C$. При цьому 1,1 '- діокси- 2,2 '- дінафтіл повністю розчинний в бензолі. Гарячий розчин відділяють, фільтрують, а осадок (4,4 '- діокси- 1,1 '- дінафтіл) сушать при кімнатній температурі, вихід 57%;

б) 2,2 '- діокси- 1,1 '- дінафтіл - ($T_{пл.} 218^{\circ}C$) отримують шляхом обробки водного розчину β -нафтолу киплячим колоїдним розчином Fe_2O_3 . Суміш кип'ятять впродовж 30 хв. Отриманий продукт осаджують соляною кислотою, фільтрують і сушать, вихід 84%;

в) 4,4 '- діокси- 1,1 '- дінафтилметан. ($T_{пл.} 198-199^{\circ}C$) отримують шляхом взаємодії β -нафтолу з формальдегідом при нагріванні в середовищі розчинника (толуолу). У тригорлу колбу із зворотним холодильником

завантажують 450 мас. ч. толуолу, 288,3 мас. ч. β -нафтолу і 0,5% NaOH від завантаженого β -нафтолу і після нагрівання до $(60-65)^{\circ}\text{C}$ і утворення прозорого розчину до останнього додають 40% -й формалін у кількості, що відповідає 1 молю формаліну на 2 моля β -нафтолу. В результаті екзотермічної реакції, підвищення температури до 85°C і наступної витримки при кипінні розчину випадають білі кристали 4,4'-діокси-1,1'-дінафтілметану. Діоксидінафтілметан фільтрують, промивають свіжим толуолом і сушать, вихід 89%.

Епоксидування цих сполук проводили за наступною методикою:

1. У тригорлу колбу, забезпечену мішалкою, зворотним холодильником, краплинною воронкою, термометром і введенням аргону, завантажують 28 мас. ч. їдкого натру у вигляді 2% розчину в метанолі і при перемішуванні додають порціями 4,4'-дігідрокси-1,1'-дінафтіл (100 мас. ч.).

2. Після повного розчинення 4,4'-дігідрокси-1,1'-дінафтілу через краплинну воронку додають упродовж 2 годин при температурі $(22-24)^{\circ}\text{C}$ епіхлоргідрин (600 мас. ч.). При цьому випадає в осад хлористий натрій. Осад відділяють, а з фільтрату під вакуумом відганяють метанол і епіхлоргідрин, який не вступив у реакцію, підтримуючи температуру в колбі не вище 50°C .

3. Продукт у колбі розчиняють в толуолі, витримують 2 години і потім при температурі 130°C відганяють толуол. Отримують 116 мас. ч. дігліциділового ефіру 4,4'-діокси-1,1'-дінафтілу з епоксидним числом 21,6 і в'язкістю 85 Па·с при 50°C .

Отриманий продукт добре розчиняється в спиртах, кетонах, гліколях і поєднується з фенольними смолами у присутності розчинників.

Аналогічним чином були отримані епоксидовані дінафтоли на основі 2,2'-дігідрокси-1,1'-дінафтілу та 4,4'-дігідрокси-1,1'-дінафтілметану.

Зразки полімерного композиційного матеріалу отримували на основі запропонованих зв'язуючих методом автоклавно-вакуумного формування. Зовнішній вигляд установки наведено на рис. 2.2.



Рисунок 2.2. Зовнішній вигляд автоклава для формування зразків склопластику

Для встановлення характеристик та подальших досліджень отриманих ізомерів епоксидованих дінафтолів було проведено їх елементний аналіз на півавтоматичному С, N, Н-аналізаторі [63] (визначено відсоткові значення вмісту вуглецю та водню), встановлено кількість епоксидних груп (епоксидне число) відповідно до ГОСТ 12497-78 та показник заломлення. Отримані показники сполук зведені в таблицю 2.1.

2.1.3. Оцінка ефективності застосування отриманих зв'язуючих на основі епоксидованого дінафтолу в склопластикових системах

Для оцінки можливості застосування запропонованих зв'язуючих у склопластикових системах необхідно було розглянути пожежонебезпечні властивості і технологічність отримання запропонованих сполук.

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні показники епоксидованих дінафтолів

Олігомер	Показник заломлення N_D при 25°C	Епоксидне число, %	Припущена брутто-формула	Елементний аналіз (знайдено / розраховано)		
				С	Н	О*
4, 4'- дігліциділовий ефір - 1, 1'- дінафтолу (I)	1,6812	19,8	$C_{26}H_{22}O_4$	$\frac{76,97}{78,39}$	$\frac{4,94}{5,53}$	$\frac{18,09}{16,08}$
2, 2'- дігліциділовий ефір - 1, 1'- дінафтолу (II)	1,6903	14,2	$C_{26}H_{22}O_4$	$\frac{75,87}{78,39}$	$\frac{4,82}{5,53}$	$\frac{19,31}{16,08}$
4, 4' - дігліциділовий ефір - 1, 1'- дінафтол-метілу (III)	1,6697	18,7	$C_{27}H_{24}O_4$	$\frac{77,04}{78,64}$	$\frac{4,98}{5,83}$	$\frac{17,98}{15,53}$

Примітка. * - знайдено по різниці.

Виходячи із принципів зниження горючості полімерних матеріалів, а саме – співвідношення зв'язків С-Н, а також по швидкості й відсотку коксування, був проведений термогравіметричний аналіз отриманих полімерних зв'язуючих і промислового аналога.

Випробування по визначенню інтенсивності процесів деструкції та втрати маси полімерів проводилися відповідно до ГОСТ 29127-91 «Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров» за допомогою дериватографу на експериментальній установці, загальний вигляд якої наведено на рис. 2.3.

Швидкість нагрівання зразків в умовах випробування становила 10°C/хв.

Зразки випробовувалися в порошкоподібній формі.



Рисунок 2.3. Зовнішній вигляд дериватографу

Втрату маси зразків обчислювали по формулі:

$$m_L = \frac{m_B - m_A}{m_0} \cdot 100, \quad (2.4)$$

де m_B - маса проби перед втратою; m_A - маса проби після втрати;
 m_0 - нульова маса.

Залишок зразка обчислювали по формулі:

$$R = \frac{m_A}{m_0} \cdot 100, \quad (2.5)$$

де m_A - маса проби після втрати; m_0 - нульова маса.

Виходячи з отриманих даних, зв'язуюче на основі 4, 4'-дігліциділового ефіру-1,1'-дінафтолу має менший вихід летучих компонентів при деструкції, а також більший відсоток виходу коксового залишку (рис. 2.3, табл. 2.2), що робить його найбільш перспективним для застосування в склопластикових

системах з низки запропонованих зв'язуючих.

Таблиця 2.2

Характеристики процесу деструкції поліепоксидів

Поліепоксид	Область максимальної швидкості деструкції, °C	Кількість коксового залишку, %
(I) 4,4'-дігліцидилового ефіру-1,1'-дінафтолу	270-590	22
Бромвмісна епоксидна система	280-680	19
(II) 2,2'-дігліцидилового ефіру-1,1'-дінафтолу	320-700	14
(III) 4, 4'-дігліцидилового ефіру-1, 1'-дінафтолметілу	330-720	12

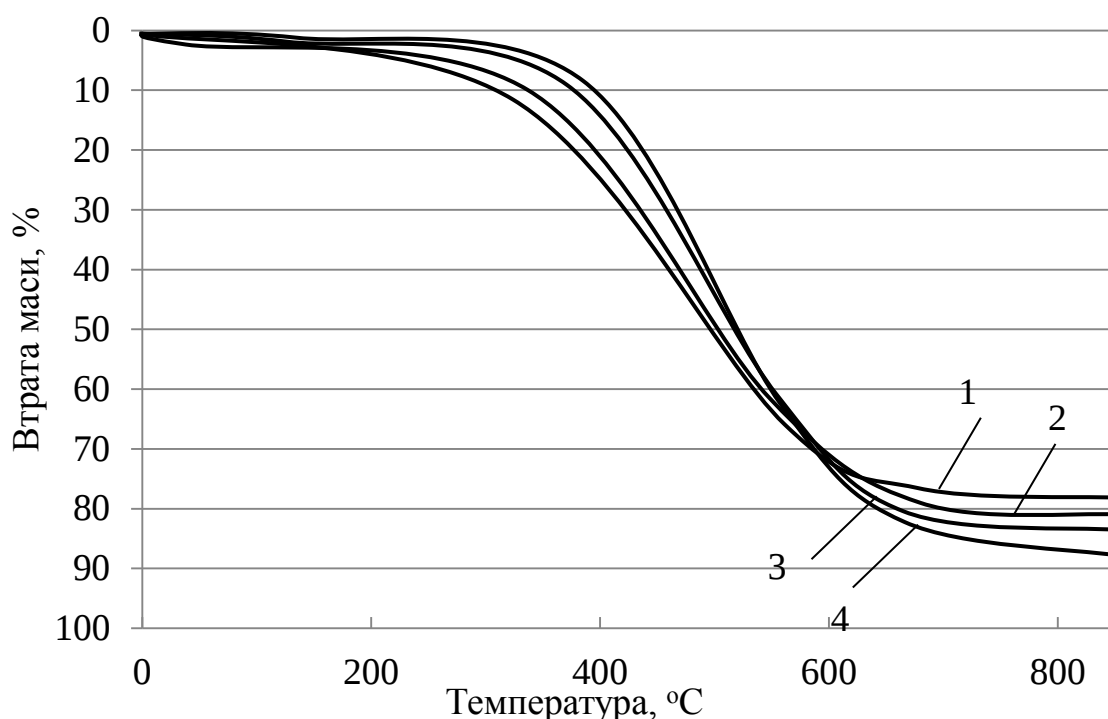


Рисунок 2.3. Втрата маси зв'язуючого при лінійному нагріві зі швидкістю 10°C/хв.: 1 – 4, 4' - дігліцидиловий ефір - 1, 1' - дінафтолу; 2 – бромвмісна епоксидна система; 3 – 2, 2' - дігліцидиловий ефір - 1, 1' - дінафтолу; 4 – 4, 4' - дігліцидиловий ефір - 1, 1' - дінафтолметілу

Таким чином, найбільш перспективним у плані отримання склопластику зі зниженими показниками пожежної небезпеки є зв'язуюче на основі 4, 4' - дігліциділовий ефір - 1, 1' - дінафтолу.

Для вибору найбільш прийнятної з технологічної точки зору епоксидованого дінафтолу були проведені додаткові дослідження зі вмісту золь-фракції в отверджених поліепоксидах. Критерієм вибору основи зв'язуючого (епоксидованого дінафтолу) була мінімальна зміна величини золь-фракції поліепоксидів, отверджених після 30-денної витримки попередньо сполучених компонентів (табл. 2.3).

Відповідно до отриманих експериментальних даних найкращі технологічні властивості має зв'язуюче на основі дігліциділового ефіру 4,4'-діокси-1,1'-дінафтілу (далі – епоксидований дінафтол), що забезпечує виготовлення склоармованих полімерних композитів покращеної якості з низьким розкиданням основних експлуатаційних властивостей.

Згідно з аналізом експериментальних даних і патентних відомостей про міцнісні характеристики відомих «вогнестійких» композитів, оптимальною комбінацією експлуатаційних показників володіє матеріал, де в якості полімерної основи використовують сумішеву систему, що включає епоксидіановий олігомер ЕД-20 (ДСТУ 2093-92) і продукт конденсації епіхлоргідрину з тетрабромдіфенілолпропаном (ТУ 6-05-041-346-72) (далі – бромвмісний олігомер). В якості отверджувача даної сумішевої системи традиційно використовують фенольну смолу новолачного типу, яка дозволяє отримати кращі технологічні характеристики отриманого кінцевого виробу.

Оскільки при ствержуванні новолачною смолою дотримуються кращі технологічні умови при формуванні склопластиків, доцільним є використання її як основного аналогу при проведенні комплексу досліджень.

Таблиця 2.3

Зміст золь-фракції зв'язуючого на основі отриманих епоксидованих
дінафтолів

Епоксидний олігомер*	Золь-фракція, %		
	1 доба	10 діб	30 діб
(I)	4,2	4,7	5,2
(II)	8,7	11,2	12,5
(III)	3,8	8,9	11,3

Примітка. * - (I), (II) і (III) – олігомери згідно таблиці 3.1.

Попередньо, перед виготовленням склопластиків проводили підготовку зв'язуючих для просочення склотканини. Для цього компоненти епоксидної системи по черзі розчиняли в сумішевій системі розчинників спирту й ацетону, взятих у масовому співвідношенні 50:50. Після суміщення компонентів системи й повного їхнього розчинення, інгредієнти змішували між собою при дотриманні основного співвідношення епоксидної основи й фенольної смоли 60:40 масових частин відповідно.

Перед просоченням склотканини готовий до застосування компаунд витримували не менше доби за температури 20°C.

Просочення склотканини проводили методом занурення останньої в підготовлений розчин з наступним віджиманням і викладенням на столі розкрою між шарами розділювальної поліетілентерефталатної плівки загального призначення марки ПЭТ-О.

Для виготовлення препрегів (шарпрегів) застосовувалася склотканина марки Т-10 (ГОСТ 17653-88), яку перед використанням попередньо відпалювали при температурі 350°C у термошафі протягом не менше однієї години.

Просочені шари склотканини кроїли уздовж напрямку переважного армування по розмірах технологічного оснащення, набирали в пакет і

поміщали у вакуумний чохол.

Отриманий матеріал (препрег) переробляли у виріб у вигляді листа методом автоклавно-вакуумного формування.

При такому виді виробництва для систем епоксидованих олігомерів, отверджених твердником фенольного типу час конверсії епоксидних груп у режимі ступінчастого ствердіння, традиційно становить дві години при температурі 100°C (до гелеутворення), а на наступному ступені також дві години при температурі, яка варіюється для різних полімерів.

Істотний вплив у процесі формування на технологічність і фізико-механічні характеристики продукту має температура в автоклаві й тиск при другому ступені формування [38].

2.1.4. Обґрунтування діапазонів параметрів формування полімерних композиційних матеріалів на основі епоксидованих дінафтолів

Виходячи з викладених передумов, для одержання склопластиків на основі епоксидованих дінафтолів відповідно до рекомендованих параметрів [50, 51] з оптимальними характеристиками формування (виготовлення) композиту проводилося з наступними значеннями вказаних параметрів:

- надлишковий тиск в автоклаві – $(0,4 \pm 0,2)$ МПа;
- температура ствердіння зв'язуючого при формуванні – $(140 \pm 20)^\circ\text{C}$.

Для встановлення вхідних параметрів формування композита для отримання оптимальних фізико-механічних характеристик проведено планування повного факторного експерименту.

Дані кодування перемінних наведено в таблиці 2.4.

Було складено план-матрицю повного факторного експерименту, яка наведена в табл. 2.5.

Таблиця 2.4

Кодування факторів

Інтервал варіювання й рівень факторів	Тиск (x_1)	Температура (x_2)
Нульовий рівень $x_i = 0$	0,4	140
Інтервал варіювання δ_i	0,2	20
Нижній рівень $x_i = -1$	0,2	120
Верхній рівень $x_i = +1$	0,6	160

Таблиця 2.5

План-матриця експерименту

Дослідження		x_1	x_2	$x_1^2 - 2/3$	$x_2^2 - 2/3$	$x_1 \cdot x_2$
Планування типу 2	1	-1	-1	1/3	1/3	+1
	2	+1	-1	1/3	1/3	-1
	3	-1	+1	1/3	1/3	-1
	4	+1	+1	1/3	1/3	+1
Зіркові точки	5	-1	0	1/3	- 2/3	0
	6	+1	0	1/3	- 2/3	0
	7	0	-1	- 2/3	1/3	0
	8	0	+1	- 2/3	1/3	0
Нульова точка	9	0	0	- 2/3	- 2/3	0

Після рандомізації й проведення паралельних дослідів (для оцінки відтворюваності процесу й проведення статистичних оцінок) отримували результати відгуку.

2.2. Методи елементного аналізу полімерних матеріалів

Для ідентифікації пропонованого зв'язуючого був проведений елементний аналіз (табл. 2.1.) та дослідження інфрачервоних спектрів отриманих полімерів за допомогою ІЧ-спектрометра [63, 64].

ІЧ-спектри можуть бути записані для газоподібних, рідких і твердих речовин [65, 66].

Для зняття ІЧ-спектру вироблялося розтирання речовини і пресування пігулок з бромистим калієм.

Приготування виконувалося наступним чином.

Зразок (5 мг) ретельно розтирали в невеликій агатовій ступці протягом (4-10) хвилин, отриманий порошок перемішувався з порошком KBr у співвідношенні 1:100 з наступним пресуванням суміші в прес-формі. Внаслідок цього отримували тонкі круглі напівпрозорі пігулки.

Переваги методу пресування пігулок наступні:

- 1) відсутність більшості смуг поглинання, що заважають;
- 2) можливість контролю за концентрацією зразка;
- 3) зручність зберігання зразка.

Методику пресування пігулок з KBr доцільно застосовувати для зразків, які:

- 1) нерозчинні в звичайних ІЧ-розчинниках;
- 2) аморфні або такі, що мають стійку кристалічну структуру;
- 3) не містять іонів, здатних до обміну.

Для встановлення брутто-формули, визначення зв'язків і кількісного складу отриманих речовин проведено елементний аналіз.

В інфрачервоних спектрах (рис. 2.4) знаходяться смуги поглинання в області 930 , 1330 і 3000 см^{-1} , характерні для коливань епоксидиклів; у області $(820-850)\text{ см}^{-1}$ – для 1, 2 і 1,4 –дізаміщеного нафталену; у області 1480 і 1570 см^{-1} – для скелетних коливань нафталінових кілець; у області 1240 см^{-1} – для простого ефірного зв'язку.

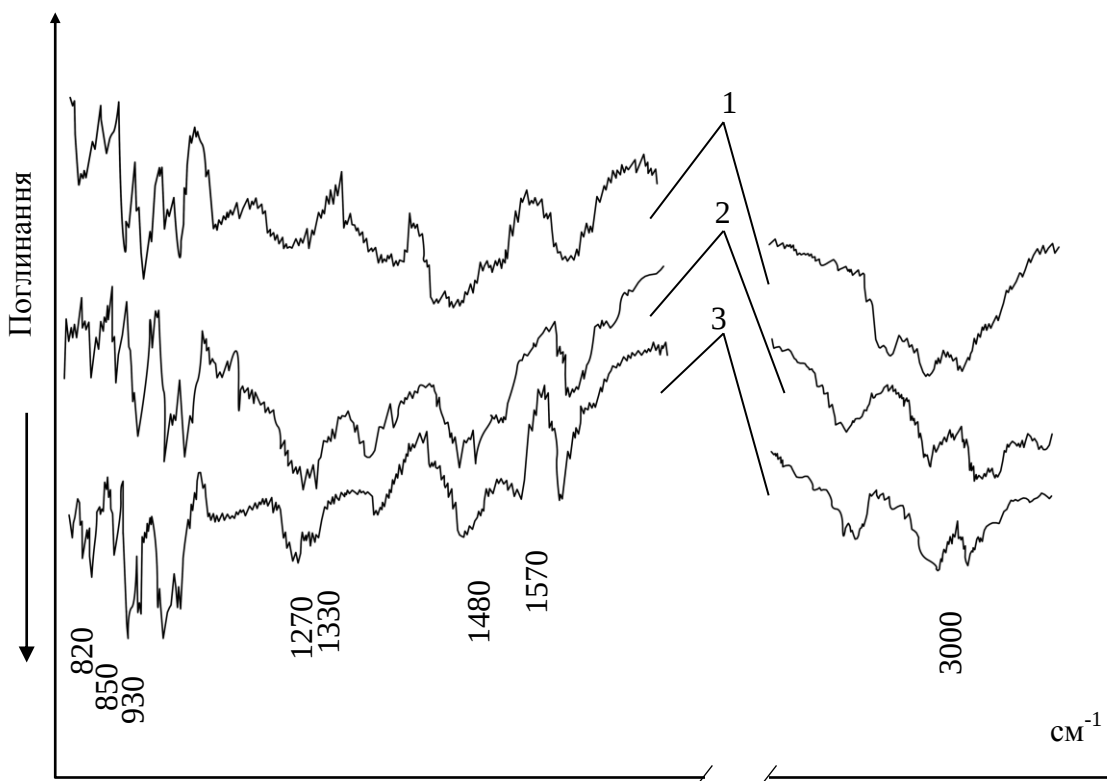


Рисунок 2.4. ІЧ-спектри: 1 – 4,4'-дігліциділового ефіру-1,1'-дінафтолу; 2 – 2,2'-дігліциділового ефіру-1,1'-дінафтолу і 3 – 4,4'-дігліциділового ефіру-1,1'-дінафтолметілу

Для отримання поліепоксидів сітчастої будови проводили взаємодію епоксидованих дінафтолів з новолачною фенолоформальдегідною смолою марки СФ-010 (температура краплепадіння по Уббелюде $\sim 120^{\circ}\text{C}$). Для цього заздалегідь готували спиртово-ацетонову суміш епоксидованого дінафтолу і фенольної смоли при співвідношенні реакційноздатних реагентів 100:60.

Після отримання однорідного розчину в суміш додавали прискорювач отвердіння – N,N-діметилбензіламін, заливали у форми і витримували (приблизно добу) за кімнатної температури до повного вивітрювання розчинників. Ствердіння проводили при 100°C – 2 години + 140°C – 2 години + 180°C – 2 години, що відповідає допустимій температурі і часу ствердіння зв'язуючого в процесі отримання склопластиків методом вакуумного або автоклавно-вакуумного формування.

2.3. Методи дослідження показників пожежної небезпеки склопластиків

2.3.1. Метод визначення кисневого індексу

Метод оцінки кисневого індексу (відповідно до ДСТУ 12.1.044-89, п. 4.14) полягає у визначенні мінімальної концентрації кисню (%) у потоці киснево-азотної суміші, при якій спостерігається самостійне горіння вертикально розташованого зразка.

Випробування з визначення кисневого індексу проводилися згідно з ГОСТ 12.1.044-89* і ГОСТ 21793-76* «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса»:

1. Для випробування відбирали десять зразків, які не мали здуття, тріщин, раковин, щербин і задирок.
2. Розміри зразків 80x10x4,5 мм (таблиця 1 ГОСТ 21793-76*).
3. Для визначення кисневого індексу застосовували:
 - колонку випробувальну, що складається з прозорої кварцевої труби внутрішнім діаметром 75 мм, заввишки 450 мм;
 - скляні кульки діаметром 3-5 мм, які були насипані на дно кварцевої труби на висоту 80-100 мм, для рівномірного розподілу газової суміші по перерізу труби;
 - дротяну сітку (ГОСТ 6613-86) з розміром комірки 1,0-1,6 мм для вловлювання часток, які падають із зразка, що горить;
 - утримувач зразка для фіксації зразка за основу у вертикальному положенні в центрі труби.

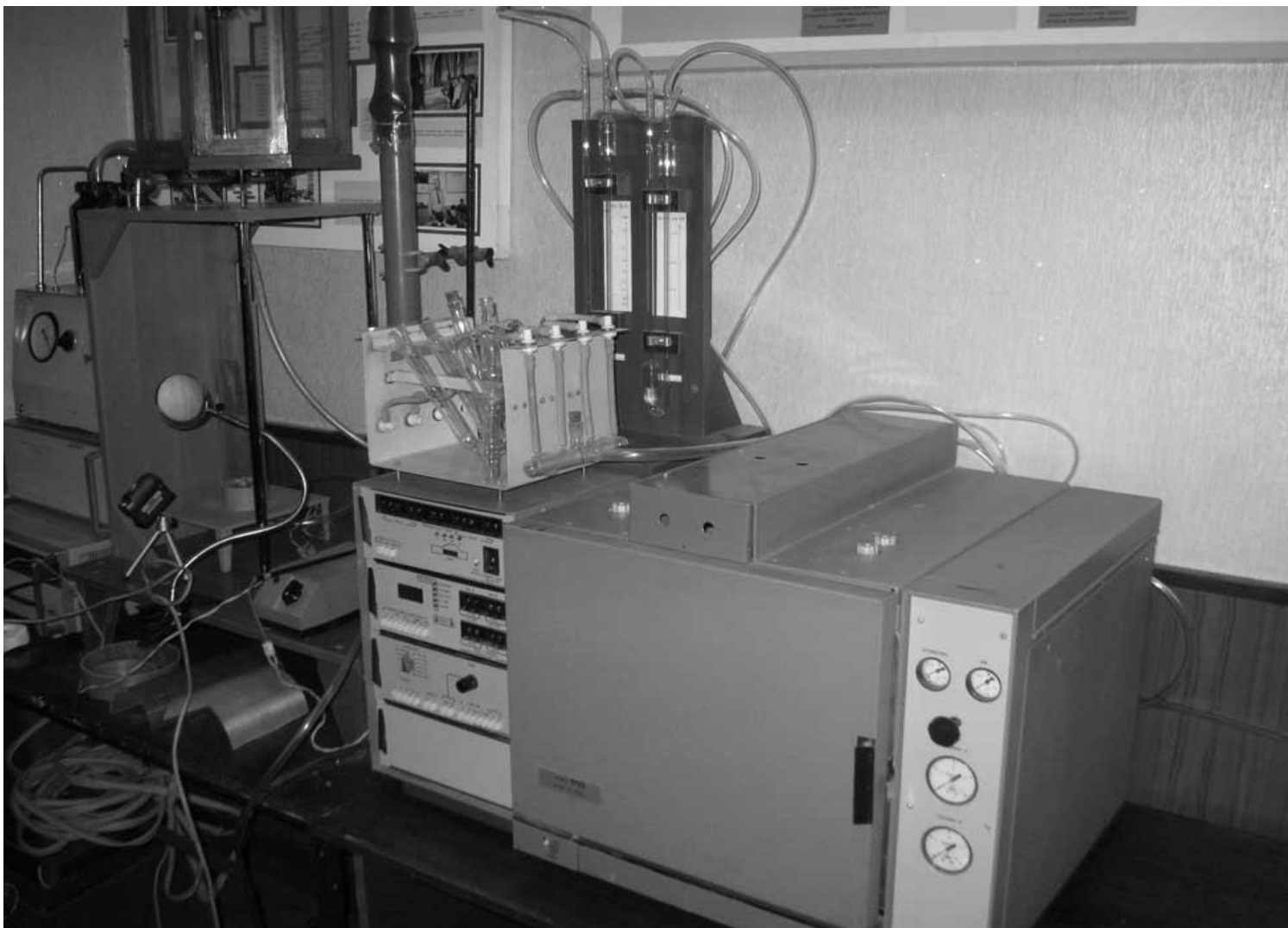


Рисунок 2.5. Установа для визначення кисневого індексу полімерів, швидкості розповсюдження полум'я і аналізу проб піролізу зразків

- засоби вимірювання концентрації кисню в потоці суміші, що поступає в колонку, з погрешністю не більше $\pm 0,1 \%$;
- пальник з наконечником діаметром 2,5 мм, що забезпечує при горінні будь-якого горючого газу висоту полум'я (16 ± 4) мм;
- секундомір (ГОСТ 5072-79);
- азот газоподібний (ГОСТ 9293-74);
- кисень газоподібний технічний (ГОСТ 5583-78).

4. Оскільки зразки на повітрі не горіли, то випробування починали при концентрації кисню 25%.

5. Певна об'ємна доля кисню в суміші кисню і азоту забезпечується співвідношенням між витратами кожного газу, сумарна витрата яких повинна створити швидкість потоку суміші в трубі 4 ± 1 см/с.

6. Протягом не менше 30 с систему продували газовою сумішшю, потім протягом не більше 30 с з короткими перервами приблизно через кожні 5 с. впливали полум'ям пальника на верхній кінець зразка до його загорання.

7. Під час горіння зразка концентрацію кисню не змінювали.

8. Кисневий індекс (KI) у відсотках обчислювали за формулою:

$$KI = \frac{V_k}{V_k + V_a} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

де V_k – об'ємні витрати кисню, $\text{дм}^3/\text{хв.}$ або $\text{см}^3/\text{с.}$; V_a – об'ємні витрати азоту, $\text{дм}^3/\text{хв.}$ або $\text{см}^3/\text{с.}$

2.3.2. Метод визначення показників загорання та горіння твердого матеріалу

Для правильної інтерпретації поведінки (горіння) композиційного матеріалу в умовах розвиненої пожежі і отримання достовірних результатів при оцінці його показників пожежної небезпеки необхідно провести

вивчення умов займання і основних характеристик самостійного горіння, як стандартних (багатошарових) зразків, так і моношарових елементів склопластику на межі допустимих концентрацій окислювача.

Визначення температури спалахування проводилися згідно з ГОСТ 12.1.044-89*, п. 4.7. (Метод експериментального определения температуры воспламенения твердых веществ и материалов):

1. Для випробувань готували 12 зразків досліджуваного зв'язуючого масою по $(3,0 \pm 0,1)$ г.
2. Перед випробуванням зразки кондиціонували відповідно до вимог (ГОСТ 12423).
3. Нагрівали реакційну камеру до температури 300°C .
4. Витягали з камери утримувач з контейнером. У контейнері розміщували зразок за час, який не перевищував 15 с. і вводили його в реакційну камеру. Періодичність підведення газового пальника до зразка на відстань (10 ± 1) мм від його поверхні складала (10 ± 2) с. Спостерігали за зразком в робочій камері за допомогою дзеркала.
5. Початковий крок випробувань встановлювали в 100°C .
6. При займанні зразка випробування припиняли, пальник зупиняли в положенні «поза піччю», контейнер із зразком витягали з камери. Наступне випробування проводили з новим зразком при температурі, меншій на 50°C .
7. Якщо протягом 20 хвилин зразок не запалювався або раніше цього часу повністю припинялося димовиділення, то випробування припиняли.
8. За температуру випробування приймали свідчення термоелектричного перетворювача, що вимірює температуру зразка.
9. Методом послідовних наближень, використовуючи нові зразки і змінюючи температуру випробування, визначали мінімальну температуру зразка, при якій за час витримки в печі, який не перевищував 20 хвилин, зразок запалиться і горітиме більше 5 с. після видалення пальника, а при температурі на 10°C менше займання відсутнє.
10. За температуру займання досліджуваної речовини (матеріалу)

приймали середнє арифметичне двох температур, що відрізняються не більше ніж на 10°C, при одній з яких спостерігається займання трьох зразків, а при іншій – три відмови. Значення температури округлювали з точністю до 5°C.

Температуру загоряння (температуру спалахування при наявності джерела запалювання) склопластику визначали на модифікованій випробувальній установці з визначення кисневого індексу полімерних і композиційних матеріалів (ГОСТ 12.1.044-89* п. 4.14).

Розміри зразків мали 80x10x4,5 мм.

Зразок склопластику із введеною в нього термopарою (хромель-алюмель типу «ТК» діаметром 0,2 мм) розташовувався в кварцовій трубi.

До зразку склопластику вводилася термopа, що була покрита шаром рідкого скла та прожарена у муфельній печі за температури (950-1100)°C. Закладання в склопластиковий зразок відбувалося з виходом спаю від поверхні на відстань ~3 мм.

Функцію джерела запалювання зразка в умовах експерименту, що проводиться, виконувала ніхромова спіраль (елемент Глобару).

Нагрівання джерела запалювання відбувалося за режимом, близьким до режиму пожежі, що повільно розвивається.

Значення температури загоряння визначалося як середнє з-поміж трьох дослідів.

Швидкість поширення полум'я визначали з використанням лазерних мультіфункціональних рівнемірів (Intertool 3009) із похибкою вимірювання 0,5 мм/м та секундоміром (ГОСТ 5072-79).

Поширення полум'я вимірювалося згори-вниз. В якості дослідного зразку використовувався моношаровий зразок.

Вимірювання проводилося при змінних граничних концентраціях окисника в киснево-азотному середовищі.

При фіксованому значенні кисневого індексу вимірювався час, необхідний для проходження кромки полум'я 5 см по поверхні зразку

склопластику.

Аналіз проб продуктів піролізу досліджуваних зв'язуючих для склопластиків проводили методом газорідинної хроматографії на приладі (хроматограф – Модель 3700, детектор – катарометр, довжина колонки – 2 м, нерухома фаза – Поропак, газ-носії – гелій, швидкість потоку гелію – 2,4 л/год., температура колонки 40°C).

Дослідження продуктів високотемпературного піролізу проводили на плівках завтовшки 90-150 мкм, отриманих за методикою [63].

2.4. Методи дослідження структурних і піролітичних перетворень в полімерних композитах в умовах розвитку пожежі

2.4.1. Методика проведення динамічних механічних випробувань склопластиків в умовах розвитку стандартної пожежі

Динамічний модуль зсуву визначався на зворотному крутильному маятнику консольно закріпленого зразка в режимі вимушених резонансних коливань в діапазоні частот (20-200) Гц (ГОСТ 19873-74), для чого була розроблена експериментальна установка (рис. 2.6). Зразки вирізали з плит склопластику, отриманого шляхом автоклавно-вакуумного формування, завдовжки 80 мм, завтовшки близько 6 мм і шириною 10 мм. Розрахунок динамічного модуля зсуву проводили за значенням резонансної частоти вигинистих коливань за формулою, яка використовується для зразка постійного перерізу:

$$G_{12} = \frac{4\rho h^3 l^3 f^2}{\pi^2} \quad (2.7)$$

де l – довжина консольної частини зразка, h – його товщина, ρ – щільність, f – резонансна частота.

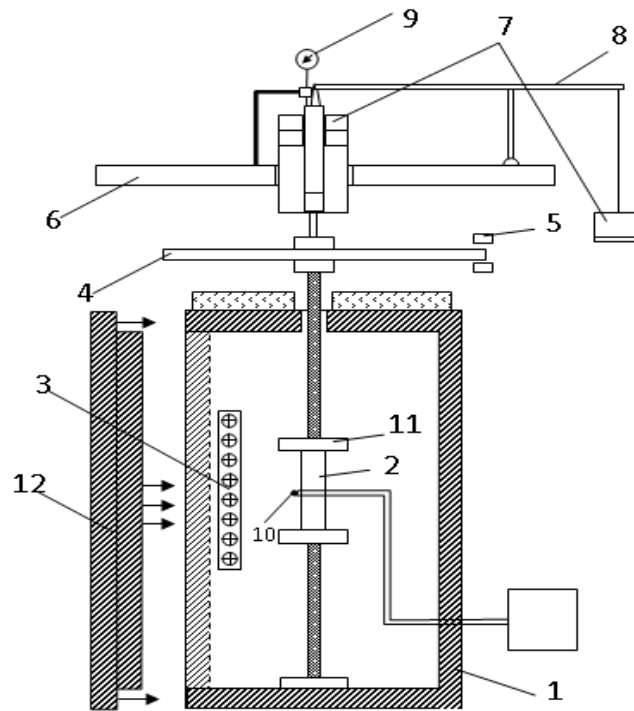


Рисунок 2.6. Експериментальна установка на базі динамічної дилатометричної комірки:

1 – піч; 2 – зразок склопластику; 3 – газовий пальник; 4 – торсіон; 5 – електромагніт; 6 – опорна плита; 7 – вантажі; 8 – коромисло; 9 – мікрометр; 10 – термопара; 11 – кріплення; 12 – кришка печі

Призми закріплювалися в збуджувальному пристрої між двома не пов'язаними між собою кінцями. Верхній кінець торсіонного маятника фіксувався на плиті, яку кріплять на спеціальних водоохолоджуваних підвісках, приварених до стійки штатива. Нагрів здійснювався від плоского газового пальника, що насувається на вузол кріплення зразка, і фіксувався на відрізок ~ 60 мм від нього. В результаті такого позиціонування вдається досягти темпу нагріву зразка, близького до режиму зростання температури в умовах розвитку стандартної пожежі на початковій стадії. Для порівняння і знаходження загальних закономірностей зміни динамічного модуля зсуву при нагріві проводили аналогічні випробування при швидкості нагріву $10^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$, що відповідає умовам проведення випробувань за стандартною методикою.

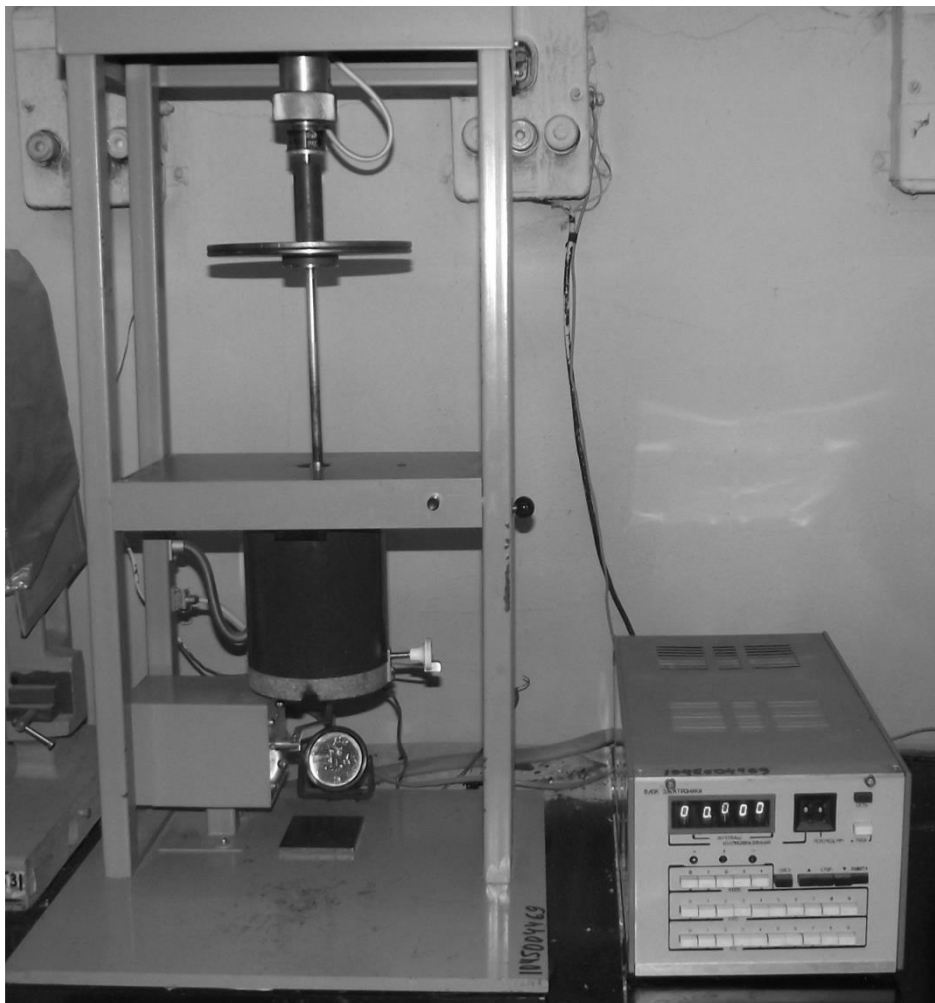


Рисунок 2.7. Зовнішній вигляд динамічної дилатометричної комірки



Рисунок 2.8. Схема кріплення зразка в установці



Рисунок 2.9. Зовнішній вигляд печі

Температуру вимірювали термопарою хромель-алюмель типу «ТК» діаметром 0,2 мм. Заздалегідь термопару покривали шаром рідкого скла, прожарювали в муфельній печі при температурі $(950-1100)^{\circ}\text{C}$ і закладали в склопластиковий зразок із виходом спаю від поверхні на відстані ~ 3 мм. Це дозволило звести до мінімуму тепловедведення в кінці й уникнути шунтування при вимірюванні температур.

2.4.2. Спектральні методи дослідження піролітичних перетворень в умовах розвитку пожежі

Методи молекулярної спектроскопії, і, зокрема, коливальна ІЧ-спектроскопія, знаходять широке застосування при визначенні змін будови полімерних молекул. Особливо це стосується процесів термоокислювальної деструкції полімерів. Найбільш зручною формою препарування аналітичних проб є метод виготовлення пігулок KBr з аналізованою речовиною [65].

Для зняття ІЧ-спектрів проби матричного зв'язуючого відбирали з внутрішньої зони склопластикового зразка і подрібнювали в агатовій ступці зі зневодненим порошком KBr. Внутрішня зона склопластику була позначена між другим і третім шаром склотканини і складала по відстані від поверхні зразка, що нагрівалася, близько 2 мм. Розділ склотканини проводили шляхом розколу склопластику вздовж шарів. Для цього заздалегідь перед формуванням листових зразків із його торців вкладали мікророзпірки з фторопласту.

Зразки листового склопластику поміщали у вогневу піч та нагрівали в умовах зростання температури в режимі стандартної пожежі до характеристичних температур – (200, 300, 400, 500 и 600)°C. При досягненні вищевказаних температур пальник виключався, зразки листового склопластику виймалися з камери, охолоджувалися до кімнатної температури, поміщалися в ексикатор над CaCl_2 та зберігалися до проведення досліджень.

ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі та аналізували за характеристичними смугами поглинання [64, 66].

Динаміку утворення парамагнітних центрів при деструкції досліджених зв'язуючих оцінювали за характером сигналів ЕПР. Спектри ЕПР високомолекулярних продуктів деструкції знімали при нормальних умовах на радіоспектрометрі РЭ-1306 [67]. Концентрацію парамагнітних центрів визначали відносним методом із використанням еталонних зразків [68].

2.4.3. Методи дослідження довговічності й тривалої міцності полімерних композиційних матеріалів при тепловому навантаженні

В основу оцінки вогневої стійкості полімерних композиційних матеріалів (склопластиків) покладене проведення випробувань у малогабаритній стендовій печі, що має горизонтальний проріз. Згідно із загальними вимогами (ДСТУ Б.В.1.1-4-98*) у випробувальній печі створювався температурний режим наростання температури відповідно до умов розвитку стандартної пожежі.

Режим теплового навантаження на стрижневий зразок проводили у випробувальній печі з розміром вогневого простору 0,6 м при спалюванні газового палива. Газовий пальник розташовувався на відстані не менш 0,4 м від зразка, що виключало торкання його полум'ям і забезпечувало підтримку режиму наростання температури в перші 10 хвилин випробувань із відхиленням не більш 15% від стандартного.

Випробовувалися зразки склопластику у вигляді двосторонньої лопатки з довжиною робочої частини 30 мм і перетином $5 \times 5 \text{ мм}^2$. Склопластики випробовувалися при розтягуванні в умовах повзучості при постійних початкових значеннях механічних навантажень. Навантаження на зразок при випробуваннях за ознакою розриву варіювали в діапазоні (70-25)% межі міцності при розтягуванні зразка при контрольних випробуваннях у нормальних умовах. Для підтримки постійної напруги в зразку в міру його подовження, з урахуванням скорочення розмірів поперечного перерізу, використовували криволінійний важіль навантаги, який забезпечував автоматичне зменшення навантаження. В аналогічних умовах наростання температури по режиму стандартної пожежі проводилися випробування зразків склопластику при вигині й стисканні по стандартних схемах дії навантажень, що відповідають методам ГОСТ 4648-89 і ГОСТ 4651-87 відповідно.

Температури загоряння при вогневих випробуваннях визначалися з

використанням тензометричної випробувальної комірки по фіксації поточної маси зразка склопластику [31, 69].

2.5. Висновки

1. Запропонований до розгляду новий підхід до розв'язання задачі зниження показників пожежної небезпеки композиційних матеріалів на основі епоксидованих дінафтолів, в основі якого лежить принцип інтенсифікації піролітичних перетворень в зв'язуючому композиті на початковій стадії пожежі.

2. Для розв'язання задачі додаткової структуризації і коксоутворення полімерної зв'язки в роботі запропоновано до розгляду нові епоксидні олігомери, синтезовані на основі дінафтолів [70]. Ці олігомери відрізняються положенням реакційноздатних функціональних груп і включають місткові групи між біядерними нафталеновими фрагментами. Основним припущенням є те, що шляхом вибору відповідного епоксидованого дінафтолу, отвердженого фенольною смолою новолачного типу, в матеріалі будуть реалізовані термохімічні перетворення, характер яких забезпечить протікання на низькотемпературній стадії інтенсивних піролітичних перетворень.

3. Для дослідження показників пожежної небезпеки полімерних композиційних матеріалів в роботі проведено визначення виходу коксового залишку полімеру і вплив його на матеріал, визначення кисневого індексу склопластику, швидкості поширення полум'я, а також масової швидкості вигорання, як найбільш суттєвих показників горючості полімеру.

4. Для вивчення характеристик запропонованих полімерних матеріалів, а також аналізу показників їх пожежної небезпеки описані методики проведення експериментів. Розроблено алгоритм проведення експериментальних досліджень, визначено діапазон зміни вихідних параметрів (параметрів формування) склопластиків.

5. З метою дослідження умов займання і горіння композиційного матеріалу в умовах розвитку пожежі була створена експериментальна установка для визначення швидкості поширення полум'я композитом в умовах його самостійного горіння і на межі допустимих концентрацій окислювача.

6. Для проведення динамічних механічних випробувань склопластиків в умовах розвитку пожежі і визначення комплексу в'язкопружних характеристик матеріалу була розроблена експериментальна установка на базі динамічної дилатометричної комірки і вогневої камери, що дозволяє проводити дослідження і здійснювати діагностику полімерних композитів на початкових стадіях розвитку пожежі.

РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ОЦІНКА ПОКАЗНИКІВ ПОЖЕЖНОЇ НЕБЕЗПЕКИ СКЛОПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДОВАНИХ ДІНАФТОЛІВ

3.1. Оцінка займистості полімерних композиційних матеріалів

Практика показує, що запалювання твердих (конденсованих) горючих речовин може бути здійснено двома способами. Згідно з першим способом, увесь об'єм конденсованого тіла доводять до температури самозапалювання (без зовнішнього впливу джерела запалювання або джерела запалювання малої потужності) та появи полум'я або тління. Сутність другого способу полягає в тому, що високоенергетичне джерело нагріває тверде тіло по невеликій (певній) частці його поверхні. Подальше запалювання всього об'єму тіла відбувається не самовільно, а під дією джерела запалювання.

Перший спосіб відповідає стандартним методам випробувань (ГОСТ 12.1.044-89*, п. 4.7), за яким визначають температуру спалахування твердого тіла. За допомогою другого способу визначають температуру загоряння твердого матеріалу при різних умовах вогневих випробувань [31]. Крім цього, для визначення відносної займистості твердих матеріалів і, відповідно, з'ясування його механізму, припустимим є проведення спеціальних досліджень при різному співвідношенні об'ємних концентрацій у потоці кисню й азоту [71]. Випробування проводяться на базовій установці із визначення кисневого індексу.

У табл. 3.1 наведені характеристичні температури запалювання й загоряння полімерних композиційних систем. Судячи із представлених у ній даних, температури загоряння як стандартного по товщині композита, так і його моношарового аналога добре корелюють із значеннями температур запалювання, визначених за методикою відповідно до ГОСТ 12.1.044-89*.

Таблиця 3.1

Температури запалювання й загоряння досліджуваних полімерних
композитів

Основа полімерного зв'язуючого для склопластику	Температура запалювання, °С*	Температура загоряння моношару, °С **	Температура загоряння склопластику, °С ***
Епоксидований дінафтол	515	570-580	820-870
Сумішева система: епоксидіановий олігомер ЕД-20 + бромвмісний олігомер	475	520-550	790-840

Примітка.

* – Випробування за ГОСТ 12.1.044-89*; ** – на установці з визначення КІ; *** – випробування у вогневій печі по режиму розвитку стандартної пожежі.

Можливе пояснення підвищення температури запалювання пропонованого зв'язуючого дано в роботі [72]. Встановлено, що хімічні процеси при запалюванні як композита, так і блочного полімеру при атмосферному тиску й високих інтенсивностях їх нагрівання поєднують у собі ендотермічні й екзотермічні гомогенні процеси в конденсованій фазі (полімерне зв'язуюче) і хімічні перетворення в газовій фазі. Причому, вирішальним моментом для досягнення запалювання є досягнення критичної швидкості газофазної реакції в шарі газу, прилеглому до поверхні твердого зразка.

Для здійснення газофазного запалювання важливе значення має швидкість утворення горючих продуктів і їх дифузії в об'єм навколишнього середовища. Згідно з роботою [73], полімерний матеріал запалюється при

критичній швидкості виділення горючих газів піролізу. Розвиток самоприскорюваної реакції запалювання супроводжується зміною знаку градієнту температури в газовій фазі поблизу поверхні. Момент запалювання відповідає умові рівності тепловиділення за рахунок газофазної реакції місцевим тепловим втратам.

Так, при дослідженні запалювання полімерів [72] у порівнянні зі склотекстолітом марки СТЕФ (на основі епоксифенольного зв'язуючого) (рис. 3.3) при потужності падаючого променистого потоку від $4 \cdot 10^4$ Вт/м² до $2 \cdot 10^5$ Вт/м² в умовах природної та вимушеної конвекції з'ясовано, що при потоках менше $10 \cdot 10^4$ Вт/м² температура зразків різко зростає ($\Delta t \approx 3^\circ\text{C}/\text{хв}$). При цьому характер зміни кривих близький до експоненціального. При $q = 20 \cdot 10^4$ Вт/м² температура зростає миттєво до їх спалахування ($\Delta t \approx 20^\circ\text{C}/\text{хв}$).

При проведенні цих досліджень отримано експериментальні значення температури (табл. 3.2) та функціональні залежності, якими можна їх апроксимувати (табл. 3.3 та рис. 3.1).

Таблиця 3.2

Залежність температури поверхні зразків від потужності теплового випромінювання

№ з/п	Час опромінення, с												
	5	10	15	20	25	30	50	75	100	125	150	175	200
При тепловому потоці $2 \cdot 10^5$ Вт/м ²													
1	233	450	550	590	620	-	-	-	-	-	-	-	-
2	130	213	315	434	510	597	-	-	-	-	-	-	-
При тепловому потоці $9,2 \cdot 10^4$ Вт/м ²													
3	-	-	-	-	61	-	105	171	257	350	447	595	-
4	-	-	-	-	66	-	130	191	233	311	398	451	567

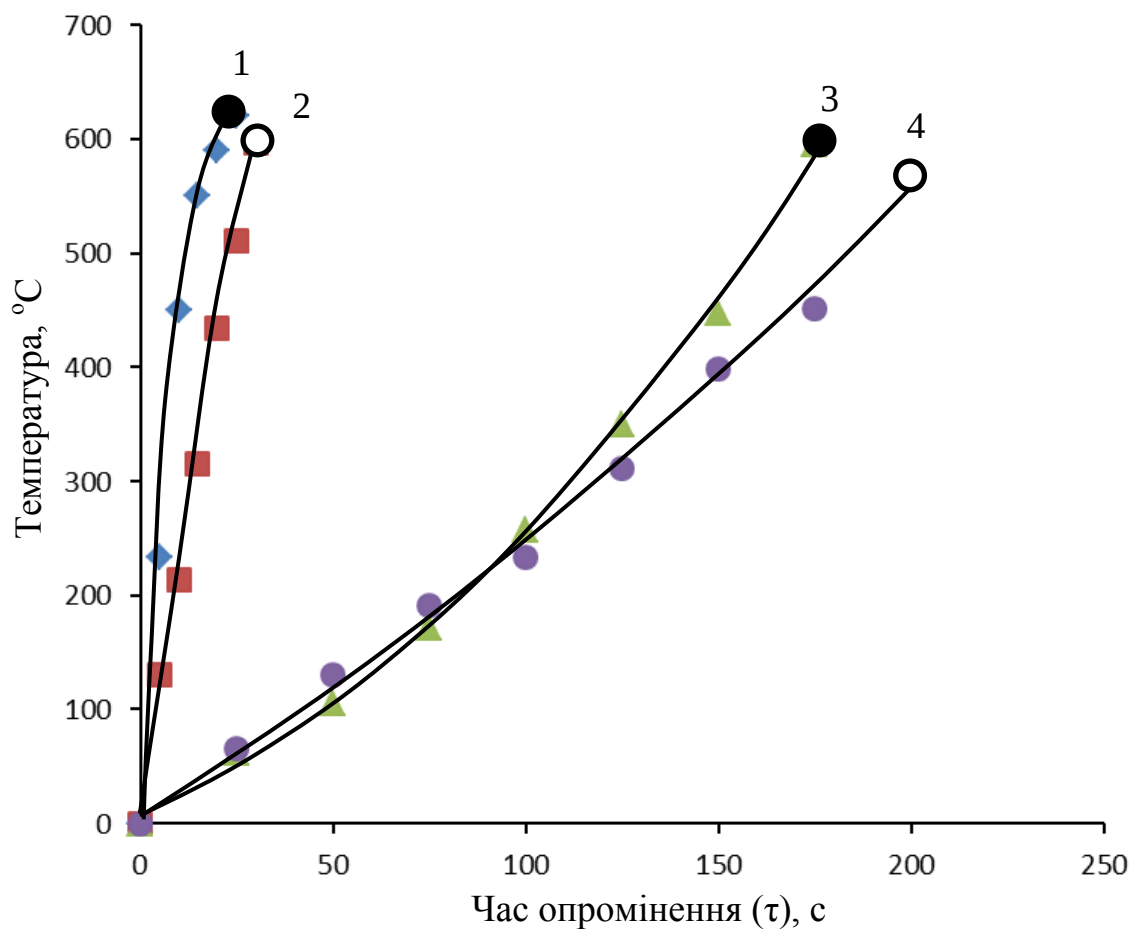


Рисунок 3.1. Залежність температури поверхні склопластику (1; 3) і склотекстоліту (2; 4) при різній потужності теплового потоку.

q : 1, 2 – $20 \cdot 10^4$ Вт/м²; 3, 4 – $9,2 \cdot 10^4$ Вт/м²; ● та ○ момент спалахування

Причому, при всіх режимах нагріву швидкість росту температури в склопластику вище, ніж у склотекстоліту. Запалювання відбувається в момент, коли температура досягає певних значень: для склопластику це $(600-620)^\circ\text{C}$, а для текстоліту – $(560-600)^\circ\text{C}$.

На рис. 3.2 наведено залежність виходу летких сполук від часу опромінення при різних потужностях теплового потоку.

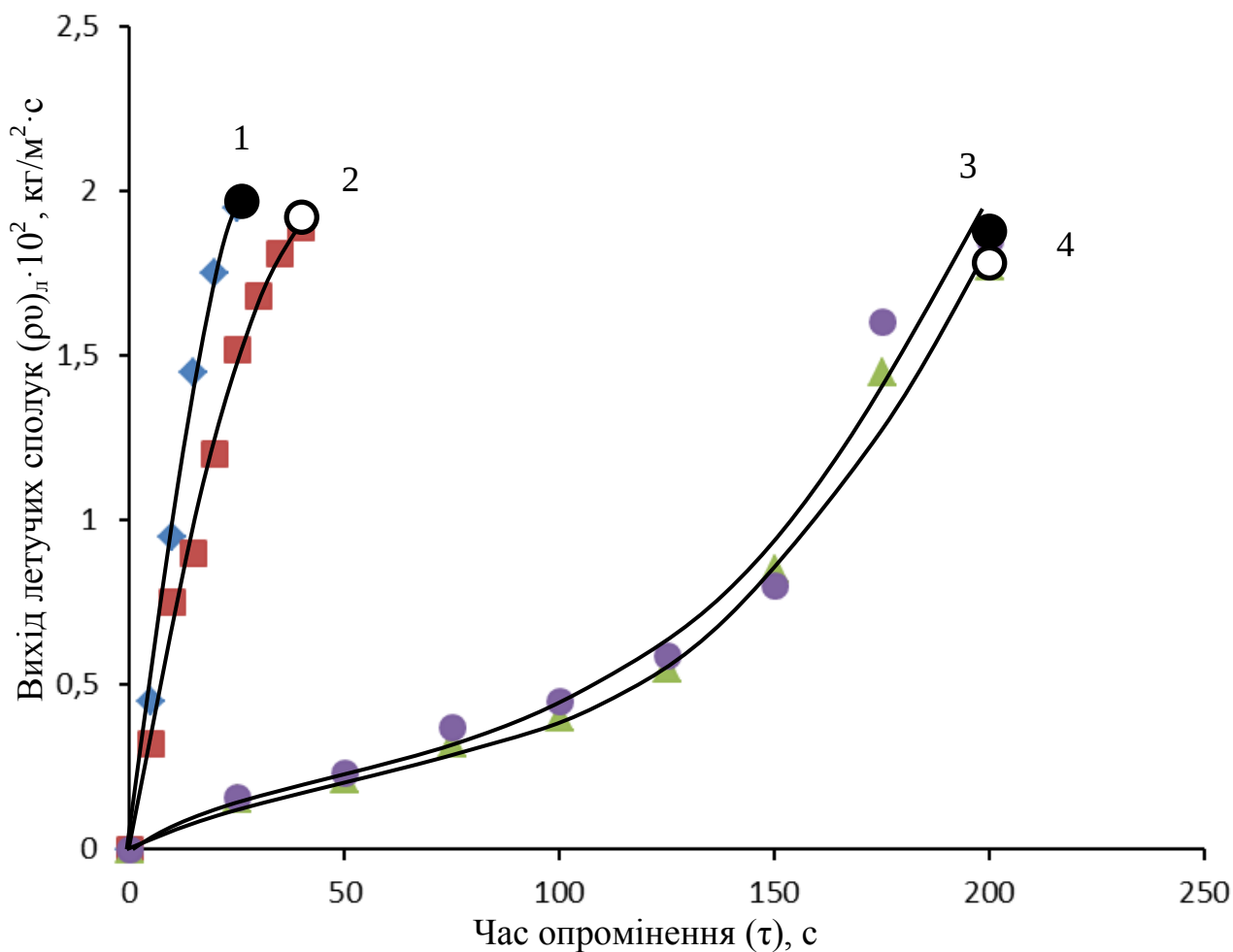


Рисунок 3.2. Залежність виходу летучих сполук із склопластику (1; 3) і текстоліту (2; 4) при різній потужності теплового потоку.

q : 1, 2 – $20 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$; 3, 4 – $9,2 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$; ● та ○ момент спалахування

Аналіз рис. 3.1 та 3.2 показує, що характер залежностей при зміні інтенсивності теплового потоку схожий. Зразок запалюється при критичних значеннях швидкості виходу летких продуктів і температури його поверхні, що досягається в результаті концентрації достатньої кількості тепла в поверхні зразків.

При дослідженні умов запалювання важливе значення має вплив тривалості поверхневого інфрачервоного нагрівання на коефіцієнт відбиття полімерних матеріалів.

Згідно із критерієм запалювання твердих тіл [74], для запалювання полімерного матеріалу необхідно, щоб променистий тепловий потік, що потрапляє на поверхню, дорівнював подвоєному тепловому потоку, що затрачений на піроліз полімеру, за винятком тепловтрат теплопровідністю в конденсованій фазі. Тепловтрати для розглянутих композитів практично збігаються, що виражається аналогічним видом контурів кривих прогріву матеріалу в умовах рівної кількості падаючого тепла. У той же час, оскільки ступінь піролітичних перетворень у композиті на основі епоксидованого дінафтолу виражений більшою мірою, то й витрати тепла на його запалювання вищі. Відповідно, характеристичні температури його запалювання й загоряння підвищуються.

3.2. Оцінка процесу коксування й піролітичних перетворень у склопластиках на початковій стадії пожежі

При аналізі параметрів, що впливають на показники пожежної небезпеки полімерних матеріалів, було встановлено, що суттєвий вплив на них мають процеси інтенсивних піролітичних перетворень у полімерній матриці та інтенсивність коксоутворення. У зв'язку із цим була проведена оцінка процесу коксоутворення й «переродження» запропонованого матеріалу в умовах інтенсивного теплового впливу.

Відомо, що умови піролітичних перетворень і, особливо, такі параметри, як швидкість нагрівання зразків склопластику до температур, що виникають при пожежі, можуть істотно впливати на спрямованість і глибину термохімічних реакцій і на якісні характеристики «переродженого» матеріалу, що утворюється [75]. У зв'язку із цим необхідно було з'ясувати характер хімічних перетворень, що відбуваються в полімерному зв'язуючому при термолізі.

Для цього препаровані в скляних ампулах і отверджені зразки досліджуваних зв'язуючих були піддані тепловому впливу по режиму

стандартної пожежі. Суттєвим і загальним явищем при термообробці епоксидних композицій у присутності кисню є характерне затемнення зразків [22]. Причому для зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу зміна призводила до появи на склі ампули характерного хромофорного відливу. Нагрівання, що супроводжується порівняно малими усадочними явищами й втратами маси, з одного боку, і хімічні перетворення, судячи зі зміни окрасу, з іншого, вказує на суттєву зміну хімічної структури полімеру, що піддається вивченню методом ІЧ-спектроскопії. Це дозволяє припустити проходження інтенсивних піролітичних перетворень в зв'язуючому, які мають вплив на горючість склопластикових систем.

Аналіз ІЧ-спектрів полімерних зв'язуючих, термооброблених при характеристичних температурах, дозволив зробити висновок про те, що термообробка до 600°C супроводжується підвищенням ароматичності структури полімеру (рис. 3.3), що, в свою чергу, характеризує процес звуглення (коксоутворення) полімеру.

Для порівняння ступеня карбонізації пропонованого зв'язуючого розглядалася відносна зміна оптичних щільностей поглинання смуг 1600 (1610) і 820 (840) см^{-1} , відповідальних за валентні коливання ароматичних кілець і деформаційні коливання монозаміщених бензольних кілець відповідно (табл. 3.3, рис. 3.3).

Таблиця 3.3

Зміна співвідношення оптичних щільностей для зв'язуючих при збільшенні температури

Температура, °C	0	200	300	400	500	600
Бромвмісне зв'язуюче	1,212	1,402	1,901	2,098	2,219	2,803
Зв'язуюче на основі епоксидованого дінафтолу	1,398	2,251	2,852	3,096	3,451	4,002

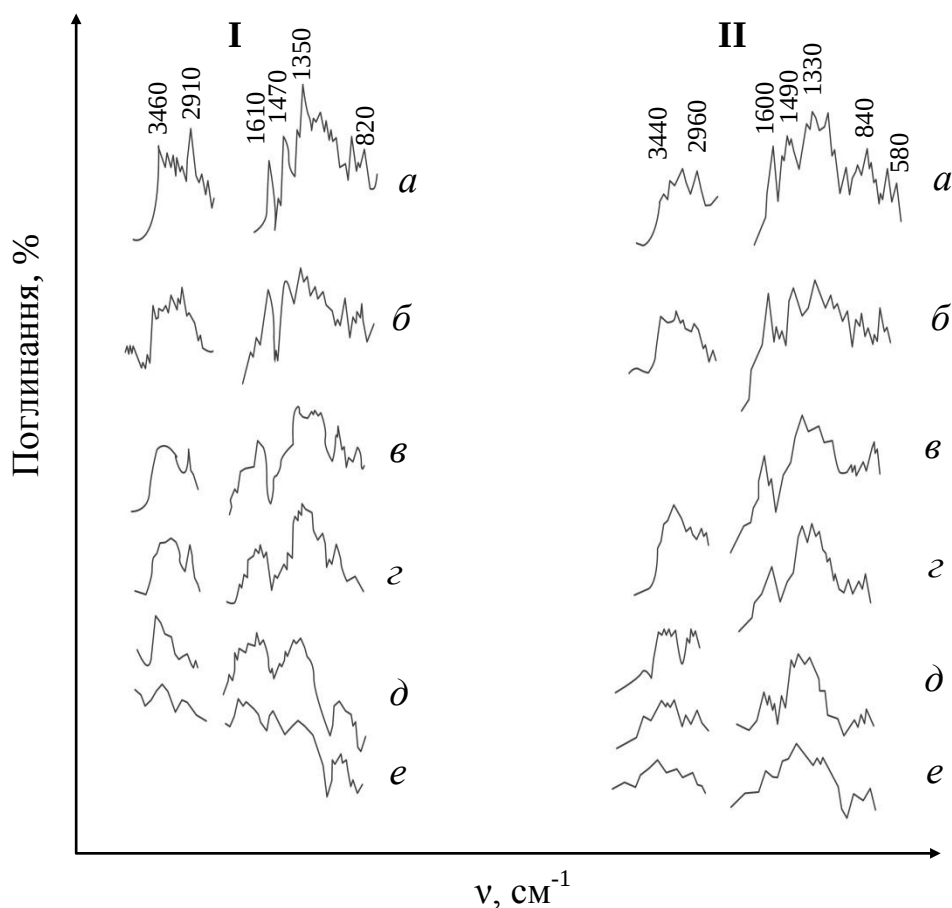


Рисунок 3.3. ІЧ-спектри полімерних зв'язуючих у процесі карбонізації (І – зв'язуюче на основі епоксидованого дінафтолу; ІІ – на основі бромвмісного зв'язуючого): *a* – 20 °С (вихідні), *б* – 200 °С, *в* – 300 °С, *г* – 400 °С, *д* – 500 °С, *е* – 600 °С

Аналіз рис 3.3 показав, що основна особливість в ІЧ-спектру полімеру на основі епоксидованого дінафтолу проявляється в області 1630-1670 см^{-1} , що відповідає коливанню зазначених груп сполук.

При проведенні аналізу рис. 3.3 і кількісної оцінки результатів ІЧ-спектроскопії, досліджено ступінь зміни співвідношення ароматичності зв'язуючих при їхній термічній обробці в умовах збільшення температури (табл. 3.4, рис. 3.4).

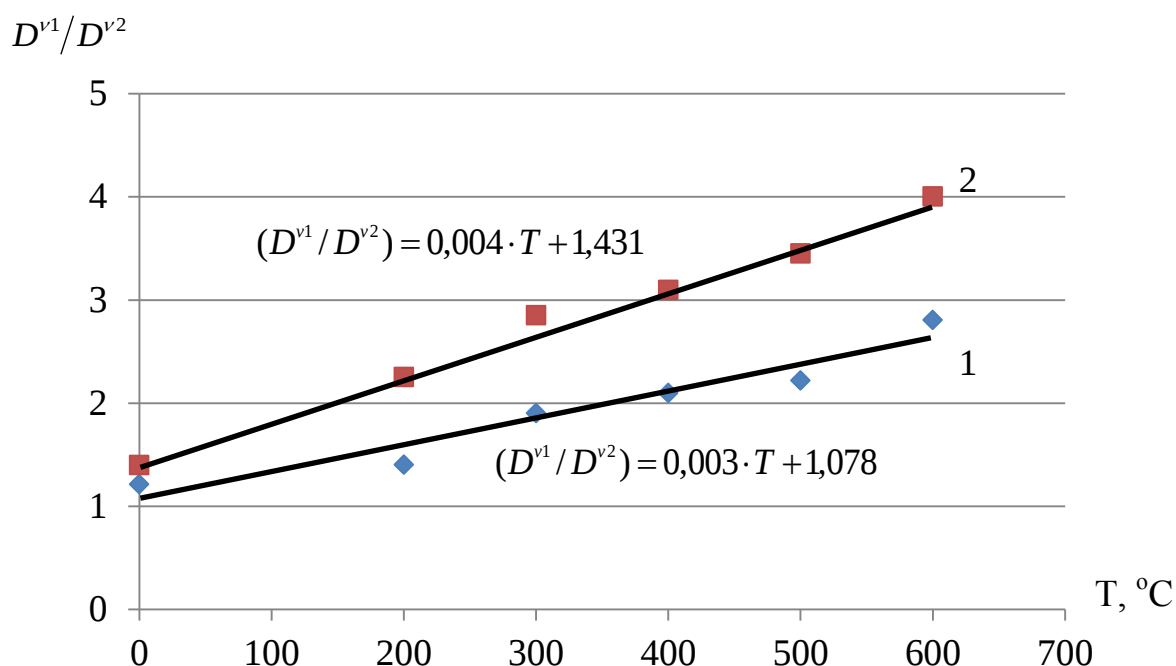


Рисунок 3.4. Залежність відносини оптичних щільностей смуг поглинання D^{v2}/D^{v1} від зростання температури в режимі стандартної пожежі: 1 – бромвмісне зв'язуюче (D^{609}/D^{840}); 2 – зв'язуюче на основі епоксидованого дінафтолу (D^{619}/D^{820})

Відповідно до отриманих даних встановлено, що частка сполучених структур при термічній обробці за режимом стандартної пожежі збільшується. Аналіз експериментальних даних та їх лінійних апроксимацій показав, що величина дослідженого показника у композита на основі епоксидованого дінафтолу в межах дослідженого інтервалу вище, ніж у промислового аналога в 1,4 рази (рис. 3.4).

Аналіз рис. 3.3., 3.4. та табл. 3.4 показує, що в цілому в цій області різко підвищується фон поглинання.

Як показано в [60], в області $(1630-1670) \text{ см}^{-1}$ поглинає карбонільна група в ароматичних і поліциклічних хінонах. Отже, у ході нагрівання в режимі стандартної пожежі в матриці даного зв'язуючого відбувається нагромадження хіноїдних структур, які й проявляються як хромофори.

З іншого боку, відомо [76], що нагромадження хіноїдних структур полегшує наступне дегідрування ароматичних фрагментів матриці з

утворенням сполучених структур.

Таблиця 3.4

Дані досліджень методом ІЧ-спектроскопії зразків зв'язуючих [60]

Віднесення смуги	Частота, см^{-1}	Відносна оптична щільність, відн.о.
Кістякові коливання групи C-Br	580	0,21
Деформаційні коливання в заміщеному ароматичному кільці груп C-H	820; 840	0,27-0,36
Деформаційні коливання груп C-O	1330; 1350	0,54- 0,66
Деформаційні коливання метильних груп	1470; 1490	0,41- 0,5
Коливання бензольних кілець	1600; 1610	0,37-0,39
Валентні коливання C-H	2910; 2960	0,43-0,48
Валентні коливання O-H	3440; 3460	0,41- 0,43

Поліциклічна структура продукту конденсації по механізму Дільса-Альдера в даній системі є нестійкою, тому що порушення сполучення в ароматичному кільці значно збільшує рухливість атома водню. При достатній кількості в системі радикальних продуктів термодеструкції вони легко піддаються дегідруванню з утворенням полісполучених ароматичних структур. Отже, основними реакціями, що призводять до утворення вуглецевого каркасу, є реакції дегідрування ароматичних фрагментів структури епоксиду. В умовах інтенсивного нагрівання дані структури можуть виступати в якості первинних фрагментів прококованого зв'язуючого, що утворюється, і є, по суті, результатом самостабілізуючої дії самого полімеру.

Таким чином, проаналізований механізм піролітичних перетворень дозволяє оцінити можливість та інтенсивність проходження коксоутворення у зв'язуючих на основі епоксидованого дінафтолу. Показано, що у

запропонованого зв'язуючого процес звуглення відбувається інтенсивніше, ніж у промислового аналогу, і швидкість цього процесу зростає протягом часу при температурному впливі в режимі стандартної пожежі.

3.3. Визначення температури спалахування та оцінка займистості композита

3.3.1. Характеристики експериментального обладнання для визначення температури спалахування

Для визначення температури спалахування використовувалося обладнання відповідно до наведеного у (ГОСТ 12.1.044-89*), п. 4.7. «Метод експериментального визначення температури запалювання твердих речовин і матеріалів». Даний метод реалізують у діапазоні температур від 25 до 600°C.

Схема приладу для визначення температури запалювання наведена на рис. 3.5.

Прилад ОТП (для визначення температури спалахування), що представляє собою вертикальну електропіч із двома коаксіально розташованими циліндрами, виконаними із кварцового скла. Один із циліндрів внутрішнім діаметром (80 ± 3) мм, висотою 240 мм є реакційною камерою; другий циліндр такої ж висоти має внутрішній діаметр (101 ± 3) мм. На циліндри навиті спіральні електронагрівачі (ніхром), загальною потужністю не менш 2 кВт, що дозволяє створювати температуру робочої зони 600°C за час, що не перевищує 40 хв.

Для розміщення зразка досліджуваної речовини (матеріалу), застосовано контейнер діаметром (45 ± 1) мм, висотою ($18,0 \pm 0,4$) мм, виконаний зі сталевий сітки або сталевий листа товщиною не більш 0,5 мм. Контейнер установлюють у кільце утримувача діаметром ($49,0 \pm 0,6$) мм. Утримувач є металевою трубкою з жаростійкої сталі із привареним у нижній частині кільцем для розміщення контейнера.

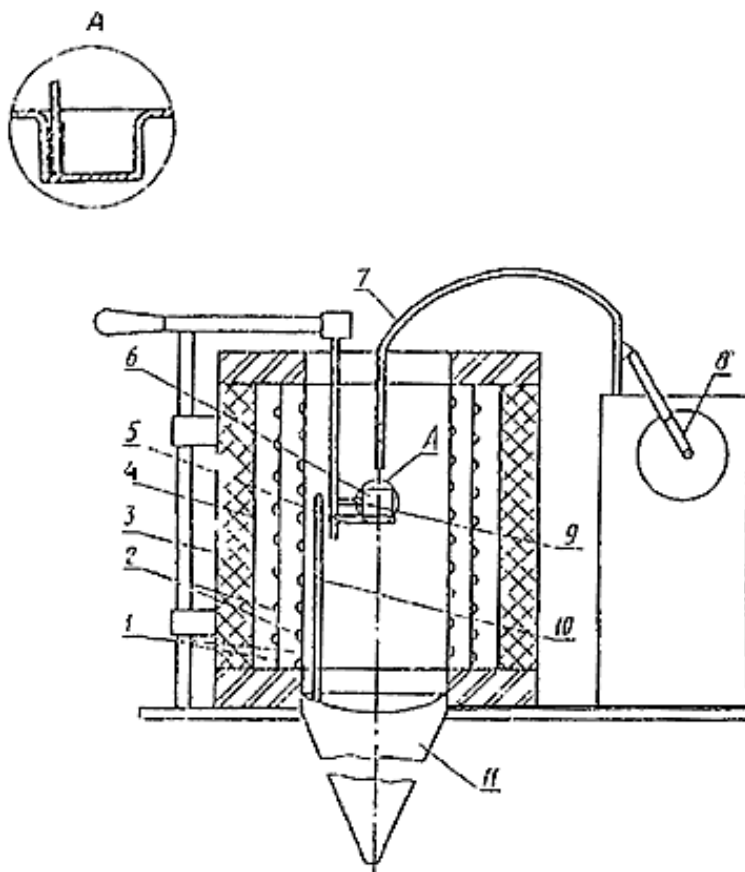


Рисунок 3.5. Схема установки для експериментального визначення температури спалахування твердих горючих матеріалів: 1 – скляні циліндри; 2 – спіральні електронагрівники (ніхром); 3 – теплоізоляційний матеріал (азбест); 4 – сталевий екран; 5 – утримувач зразка; 6 – контейнер; 7 – газовий пальник; 8 – електропривод пальника; 9, 10 – термоелектричні перетворювачі; 11 – ламінатор

Газовий пальник для запалювання зразка, що являє собою трубку з внутрішнім діаметром (6 ± 1) мм, виконаний з жаростійкої сталі, запаяний знизу й має на бічній поверхні отвір діаметром $(0,8 \pm 0,1)$ мм на відстані $(5,0 \pm 0,5)$ мм від запаяного кінця.

Ламінатор, виконаний з листової жаростійкої сталі у формі конуса, верхнім діаметром не більше 78 мм, нижнім діаметром не більше 11 мм і довжиною (500 ± 5) мм, служить для подачі природного потоку повітря до реакційної камери.

Термоелектричні перетворювачі типу ТХА (діаметром термоелектродів не менше 0,5 мм). Термоелектричний перетворювач 9 служить для вимірювання температури зразків і розташований таким чином, щоб забезпечувався контакт із дном і стінкою контейнера. Термоелектричний перетворювач 10 служить для контролю й регулювання температури печі й розташований усередині реакційної камери на відстані (140 ± 5) мм від верхнього краю камери й (5 ± 1) мм від стінки камери. Похибка виміру регульовального приладу та приладу, що реєструє температуру, не повинна перевищувати 0,5 %.

Окрім того, для спостереження за зразком усередині камери використовувалося дзеркало.

Для визначення часу проведення вимірів використовувався секундомір Agat C-0048 (з похибкою виміру не більше 1 с).

Шаблони для визначення відстані від нижнього краю пальника до поверхні зразка й для центрування контейнера усередині камери.

Джерело стисненого повітря для пальника з витратою до 40 л/год.

3.3.2. Розробка математичної моделі залежності температури спалахування від параметрів формування

З метою отримання математичної моделі залежності $T_{\text{сп}}$ склопластиків на основі епоксидованого дінафтолу від параметрів формування було проведено експериментальні дослідження відповідно до центрального ортогонального планування другого порядку.

Після рандомізації й проведення паралельних дослідів (для оцінки відтворюваності процесу й проведення статистичних оцінок) одержано результати відгуку.

При переході до ортогонального плану другого порядку маємо

$n = 9$ - загальне число дослідів;

$$\Phi_{2/3}^{2/3} \approx 0,6 \text{ €}.$$

$$d = 1,00.$$

В табл. 3.5 наведено результати відгуків з визначення $T_{\text{сп}}$.

Таблиця 3.5

План-матриця проведення експериментальних досліджень та результати відгуків

Дослід		x_0	x_1	x_2	$x_1^2 - 2/3$	$x_2^2 - 2/3$	$x_1 \cdot x_2$	y
Планування типу 2	1	+1	-1	-1	1/3	1/3	+1	520
	2	+1	+1	-1	1/3	1/3	-1	510
	3	+1	-1	+1	1/3	1/3	-1	515
	4	+1	+1	+1	1/3	1/3	+1	520
Зіркові точки	5	+1	-1	0	1/3	- 2/3	0	540
	6	+1	+1	0	1/3	- 2/3	0	550
	7	+1	0	-1	- 2/3	1/3	0	555
	8	+1	0	+1	- 2/3	1/3	0	550
Нульова точка	9	+1	0	0	- 2/3	- 2/3	0	560

При цьому визначення величини температури спалахування проводилось відповідно до (ГОСТ 12.1.044-89* «ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения») методом послідовних наближень. Значення температури спалахування визначалося як середнє між двома величинами, в нижньому значенні якого спалахування не відбувалося, а в верхньому – відбувалося (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Послідовність ітерацій при визначенні температури спалахування

№ досліду	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	300	400	500	600	550	525	515	515	515	525	525	-
9	300	400	500	600	550	575	565	555	555	555	565	565

Забезпечивши ортогональність плану, тим самим одержано можливість визначення коефіцієнтів регресії незалежно одне від одного за формулою:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^n x_{iu} y_u}{\sum_{u=1}^n x_{iu}^2}, \quad (3.1)$$

де i – номер стовпця в матриці планування; x_{iu} – елементи 1-го стовпця.

Знаменник у формулі (3.1) не залежить від результатів дослідів, тому його обчислено заздалегідь:

~~$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^n y_u}{9} = 535,5;$$~~

Визначені значення коефіцієнтів регресії за даними плану 2-го порядку.

~~$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^n y_u}{9} = 535,5;$$~~

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^n y_u}{9} = 535,5; \quad (3.2)$$

~~$$b_1 = \frac{\sum_{u=1}^n x_{1u} y_u}{6} = 83;$$~~

$$b_1 = \frac{\sum_{u=1}^n x_{1u} y_u}{6} = 83; \quad (3.3)$$

~~$$b_2 = \frac{\sum_{u=1}^n x_{2u} y_u}{6} = 166;$$~~

$$b_2 = \frac{\sum_{u=1}^n x_{2u} y_u}{6} = 166; \quad (3.4)$$

~~$$b_{11} = \frac{\sum_{u=1}^n x_{1u}^2 y_u}{2} = 2,96;$$~~

$$b_{11} = \frac{\sum_{u=1}^n x_{1u}^2 y_u}{2} = 2,96; \quad (3.5)$$

~~$$b_{22} = \frac{\sum_{u=1}^n x_{2u}^2 y_u}{2} = 2,66;$$~~

$$b_{22} = \frac{\sum_{u=1}^n x_{2u}^2 y_u}{2} = 2,66; \quad (3.6)$$

$$b_2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_{i2} y_i}{6} = 3. \quad (3.7)$$

За цим даними регресійне рівняння має бути записане у вигляді

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2. \quad (3.8)$$

Для переходу до звичайного запису скористалися формулою:

$$b_0 = b_0 - \sum_{1 \leq i \leq k} b_{ii} = 535,8333 - 2/3(-29,1667 - 21,6667) \approx 465,3906 \quad (3.9)$$

Рівняння (3.9) переписано у вигляді:

$$y = 465,3906 - 0,8333 \cdot x_1 + 1,6667 \cdot x_2 - 29,1667 \cdot x_1 \cdot x_2 - 21,6667 \cdot x_1^2 + 3,75 \cdot x_2^2. \quad (3.10)$$

Для перевірки адекватності моделі (3.10) розраховано дисперсію адекватності за критерієм Фішера:

$$f_{ad} = n - \frac{(k+2)(k+1)}{5} = 3. \quad (3.11)$$

$$s_{ad}^2 = \frac{129,5}{3} = 43,17. \quad (3.12)$$

$$F = \frac{43,17}{12,5} = 3,4533 < F_{(0,05;3;4)} = 6,5914. \quad (3.13)$$

Таким чином, модель адекватна експериментальним даним.

Для визначення екстремуму функції (максимального значення температури спалахування) переведемо в натуральні значення та шляхом знаходження часткових похідних отримаємо систему рівнянь:

$$T_{сп.} = -465,391 + 452,5 \cdot P + 13,442 \cdot T + 0,875 \cdot PT - 716,667 \cdot P^2 - 0,0492 \cdot T^2 \quad (3.14)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial T_{сп.}}{\partial P} = 452,5 + 0,875 \cdot T - 716,668 \cdot P = 0; \\ \frac{\partial T_{сп.}}{\partial T} = 13,441 + 0,875 \cdot P - 0,049 \cdot T = 0. \end{cases} \quad (3.15)$$

У результаті рішення системи рівнянь знайдено екстремум функції в точці $T_{сп. max}|_{P=0,4013; T=140,3}=568,1$ °С. Графічну інтерпретацію регресійної моделі наведено на рис. 3.6.

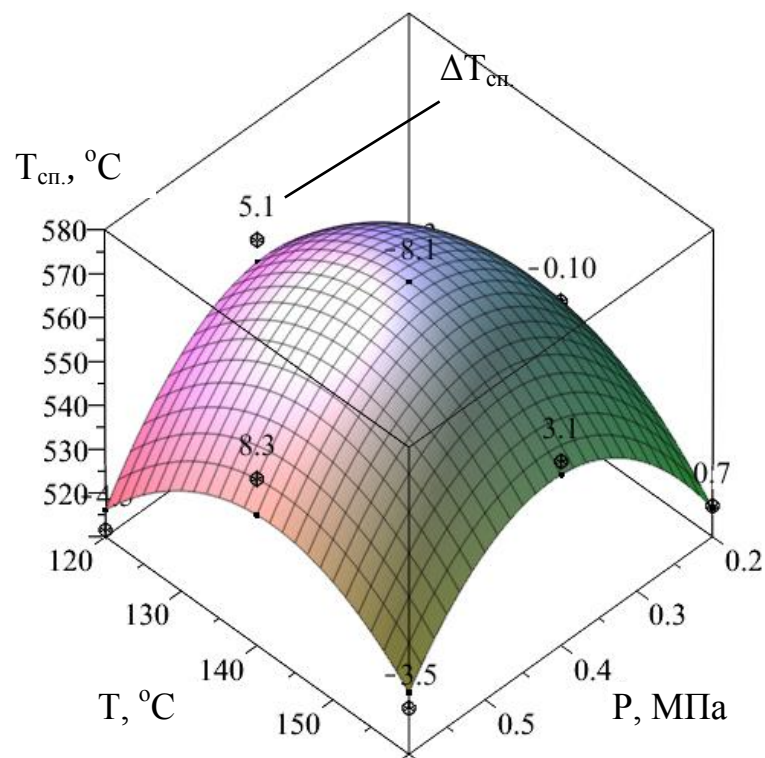


Рисунок 3.6. Залежність температури спалахування склопластику від умов формування: P – тиск формування композиційного матеріалу, T – температура в автоклаві

Аналіз рис. 3.6. показує, що падіння значень температури спалахування відбувається рівномірно від центру плану експерименту. При цьому значення $\Delta T_{сп.}$, яке характеризує різницю між експериментальними значеннями та значеннями відповідно до регресійної моделі, не перевищує 8,1°C або 1,5 %.

3.4. Визначення кисневого індексу залежно від умов формування

3.4.1. Характеристики експериментального обладнання для визначення кисневого індексу

Для визначення кисневого індексу використовувалося обладнання та метод відповідно до (ГОСТ 21793-76 «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса»).

Зазначений метод застосовується для випробування пластмас, у тому числі ніздрюватих, щільністю не менше 100 кг/м³, а також пластмас у вигляді плівок та листів, товщиною не більше 10,5 мм, за виключенням матеріалів з великою усадкою при високих температурах.

Окрім цього, цей метод застосовується при розробці пластмас зниженої горючості.

На рис. 3.7. наведено схему експериментальної установки для визначення кисневого індексу полімерних матеріалів.

1. Реакційна камера (7) являє собою термостійку прозору трубу, внутрішнім діаметром не менше 70 мм і висотою не менше 450 мм, встановлена вертикально на підставці.

2. На дно камери монтують пристосування для рівномірного розподілу газової суміші, що складається, наприклад, зі скляних або металевих кульок діаметром 3-5 мм, поміщених шаром висотою 80 – 100 мм.

3. Утримувач зразка (8) використовується для його закріплення у вертикальному положенні в трубі. Рекомендується застосовувати: для твердих зразків – маленькі кліщі, що закріплюють зразок на відстані не

менше 15 мм від найнижчої палаючої точки зразка. Усі деталі утримувача не повинні мати гострих країв для кращого обтікання газовим потоком.

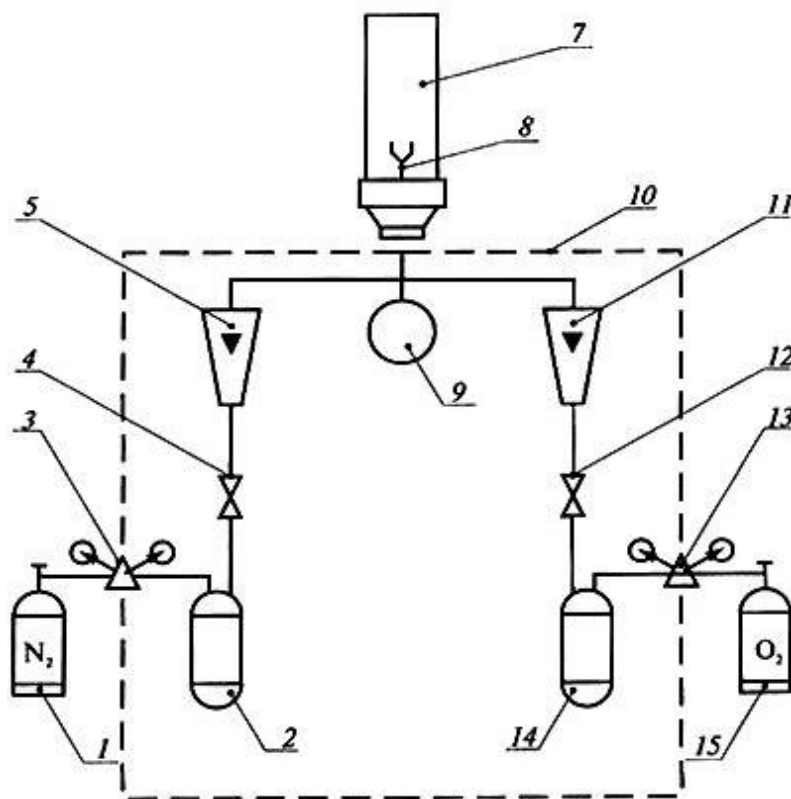


Рисунок 3.7. Принципова схема установки для визначення кисневого індексу пластмас: 1, 15 – балон з азотом та киснем; 3, 13 – редуктори; 2, 14 – демпфери; 4, 12 – вентиля запірні голчаті; 5, 11 – ротаметри; 6 – джерело запалювання (пальник); 7 – реакційна камера; 8 – тримач зразку; 9 – газовий аналізатор (А-1 (серія ИГС-98)); 10 – блок приготування киснево-азотної (киснево-повітряної) суміші

4. Металеве дротове сито розміром гнізда 1,0- 1,6 мм, поміщене над кульками для вловлювання часток, що падають.

5. Балони з газоподібними киснем і азотом (1, 15) (чистота не менше 98%) або з очищеним повітрям при концентрації кисню 20,9% об. Якщо результати випробувань залежать від вологості газів, вологість кожного газу не більше 0,1% мас.

6. Система змішування й регулювання газів (10) перед вводом у реакційну камеру, що дозволяє змінювати концентрацію кисню із кроком не більше 0,2% об.

7. Засоби вимірювання й контролю концентрації кисню в газовій суміші (9) з погрішністю не більше 0,5 % об. і регулювання концентрації з погрішністю $\pm 0,1\%$ об.

Рекомендується застосовувати: голчасті клапани на лініях окремих газів і суміші газів; парамагнітний кисневий аналізатор для безперервного відбору проби суміші; градуйовані витратоміри (ротаметри); градуйовані діафрагми з манометрами.

8. Джерело запалювання (6) (пальник з діаметром наконечника (2 ± 1) мм), що забезпечує на пропані висоту полум'я (16 ± 1) мм і вільно вхідний у камеру через верхній відкритий кінець.

9. Для визначення часу проведення вимірів використовувався секундомір Agat C-0048 (з похибкою виміру не більше 1 с).

10. Пристосування для видалення сажі, диму й тепла, що забезпечує достатнє відсмоктування без зміни потоку газів у колонці або її температури.

3.4.2. Розробка математичної моделі залежності кисневого індексу склопластику на основі епоксидованого дінафтолу від параметрів його формування

З метою ідентифікації залежності КІ від параметрів формування було проведено ряд експериментальних досліджень. При цьому була складена план-матриця експерименту (табл. 3.7). Значення температури та тиску формування приймаються такі само, як і в п. 3.3.2.

Визначення коефіцієнтів регресії проводилося за формулами (3.2-3.7). Отримано наступні значення коефіцієнтів: $b_0 = 27,8278$; $b_1 = -0,275$; $b_2 = 0,0583$; $b_{11} = 0,2375$; $b_{22} = -1,1417$; $b_{12} = -2,5417$.

Таблиця 3.7

План-матриця проведення експериментальних досліджень та результати відгуків

Дослід		x_1	x_2	$x_1^2 - 2/3$	$x_2^2 - 2/3$	$x_1 \cdot x_2$	y_1	y_2	y_3
Планування типу 2	1	-1	-1	1/3	1/3	+1	26,9	26,8	27,6
	2	+1	-1	1/3	1/3	-1	25,8	26,3	26,5
	3	-1	+1	1/3	1/3	-1	26,9	26,2	27
	4	+1	+1	1/3	1/3	+1	26,5	26,8	26,8
Зіркові точки	5	-1	0	1/3	- 2/3	0	28,8	29,2	29,3
	6	+1	0	1/3	- 2/3	0	27,9	28,8	28,2
	7	0	-1	- 2/3	1/3	0	27,5	26,5	27,6
	8	0	+1	- 2/3	1/3	0	27	28,2	27
Нульова точка	9	0	0	- 2/3	- 2/3	0	31,6	30,5	30,6

За цим даними на основі використання формули (3.9) отримано рівняння регресії:

$$y = 30,1945 - 0,275 \cdot x_1 + 0,0583 \cdot x_2 + 2375 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1,1417 \cdot x_1^2 - 2,5417 \cdot x_2^2. \quad (3.16)$$

Перевірка моделі (3.17) на адекватність показала, що за критерієм Фішера модель відповідає експериментальним даним: $f_{ad} = 3$; $s_{ad}^2 = 26,65$; $F = 5,1530 < F_{(0,05;3;4)} = 6,5914$.

Для визначення екстремуму моделі (3.16) переведено кодовані значення в натуральні. При цьому модель (3.16) матиме вигляд:

$$KI = -109,1926 + 18,4785 \cdot P + 1,9448 \cdot T + 0,0594 \cdot PT - 65,2075 \cdot P^2 - 0,007 \cdot T^2. \quad (3.17)$$

У результаті знаходження часткових похідних (3.17) отримано систему рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\partial KI}{\partial P} = 18,4785 + 0,0594 \cdot T - 65,2075 \cdot P = 0; \\ \frac{\partial KI}{\partial T} = 1,9448 + 0,0594 \cdot P - 0,007 \cdot T = 0. \end{cases} \quad (3.18)$$

Екстремум моделі (3.16) в діапазоні параметрів, згідно з табл. 3.7, і, відповідно, максимальне значення склало $KI_{\max}|_{P=0,3806; T=140,1}=30,6\%$. Графічна інтерпретація регресійної моделі наведена на рис. 3.6.

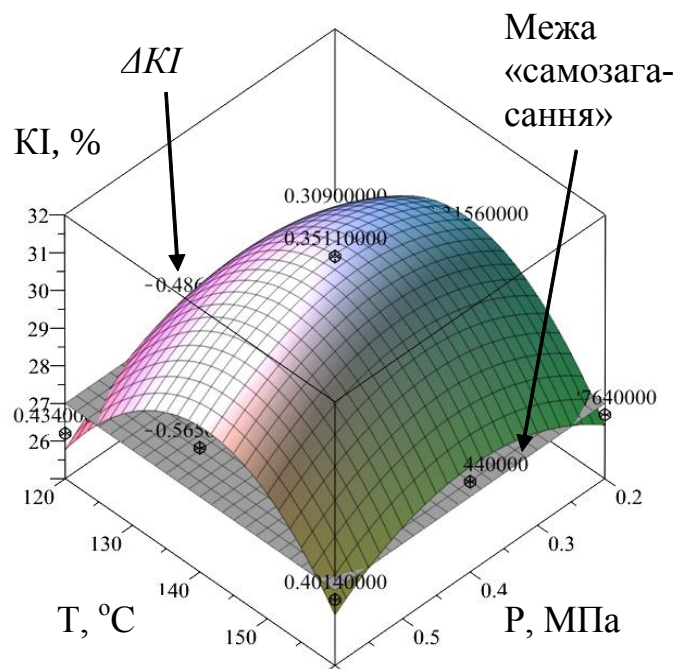


Рисунок 3.8. Залежність кисневого індексу склопластику від умов формування: P – тиск формування композиційного матеріалу, T – температура в автоклаві

Аналіз рис. 3.8. показує, що значення ΔKI , яке характеризує різницю між експериментальними та розрахунковими значеннями, не перевищує

0,351%, або ж у відносних одиницях 1,1%. Крім того, слід відзначити, що майже у 97% області значень тиску та температури формування значення кисневого індексу вищі за значення межі самозагасання.

3.5. Оцінка швидкості поширення полум'я поверхнею й вигорання склопластиків

Одним з видів горіння під час пожежі є поширення полум'я поверхнею полімерного композиційного матеріалу. Для цього випадку розглянуті різні моделі [77 – 79]. Вони відрізняються між собою трактуванням провідного механізму передачі теплової енергії від полум'я до поверхні, що горить, й ролі кінетичного або дифузійного режиму в зоні реакції. При розгляді неоднорідності будови полімерного матеріалу, наприклад, армованої системи, встановлення закономірностей поширення полум'я поверхнею матеріалу помітно ускладнюється в силу відмінностей теплових характеристик зв'язуючого, наповнювача, а також міжфазового шару.

На такі особливості нами була звернено увагу при проведенні випробувань на запалювання й проходження хвилі горіння по ортотропному (має різні властивості у взаємно перпендикулярних напрямках) склопластику [71]. При цьому загальновизнаним залишається той факт, що на реакції в конденсованій фазі мають вплив температурні залежності швидкості розповсюдження полум'я за законом Арреніусу, а для підтримки стійкого стаціонарного режиму горіння реакції в конденсованій фазі повинні «підлаштовуватися» під газофазні. Тому для правильної інтерпретації поведінки (горіння) композиційного матеріалу в умовах розвиненої пожежі й отримання достовірних результатів при оцінці рівня його пожежної безпеки, вважаємо за доцільне вивчити основні характеристики самостійного горіння моношарових зразків склопластику на межі припустимих концентрацій окислювача.

Межі горіння й швидкість поширення полум'я вимірювали на експериментальній установці з визначення КІ (рис. 3.9).

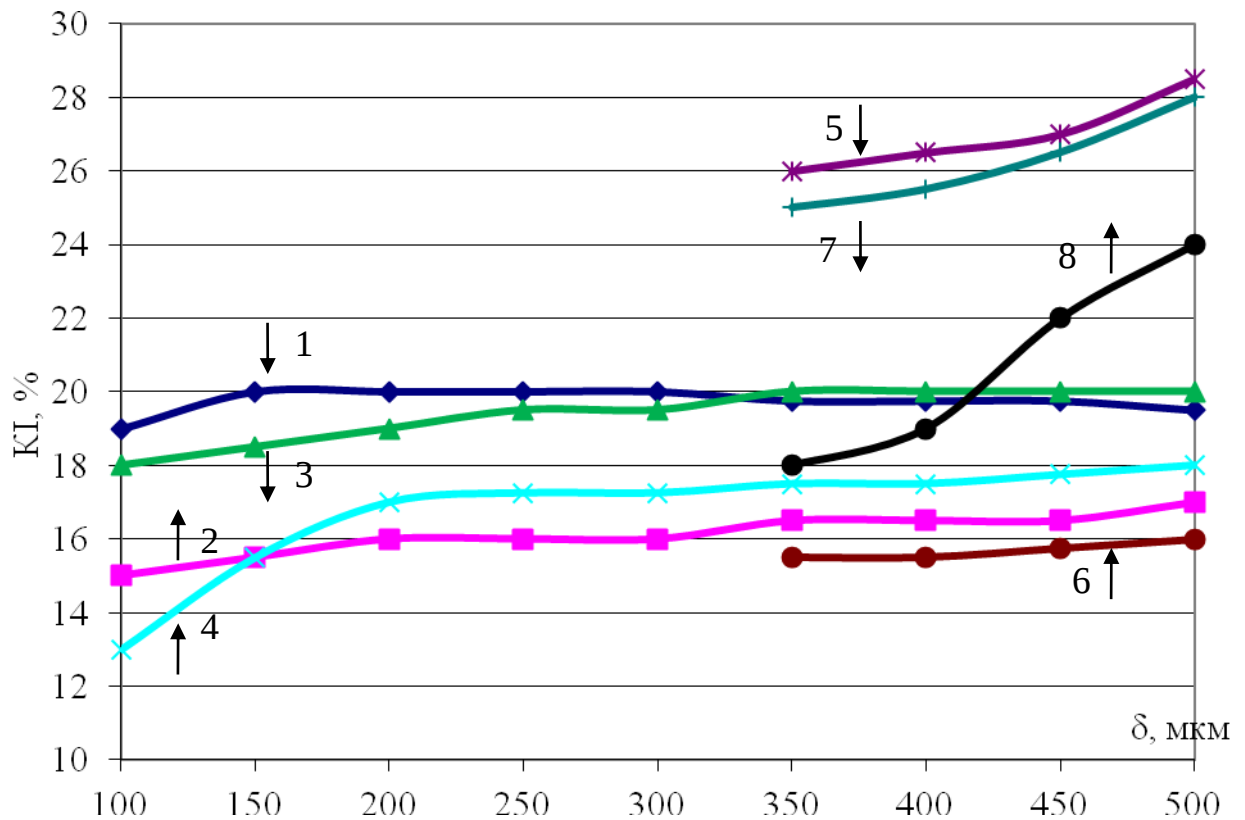


Рисунок 3.9. Вплив товщини плівок (1-4) і моношарових зразків (5-8) на КІ при горінні в різних напрямках (зазначене стрілкою). Бромвмісне зв'язуюче на основі ЕД-20 – 1; 2; 5; 6 і епоксидованого дінафтолу – 3; 4; 7; 8

Аналіз результатів для зшитих полімерів і композитів (рис. 3.9) свідчить про істотний вплив на кисневий індекс напрямку процесу горіння. Так, для плівкових зразків поліепоксидів найвищі його значення спостерігаються при горінні в напрямку згори донизу. Це пояснюється (самостійне горіння невеликих за розміром зразків) дією конвективних потоків тепла від полум'я. При цьому полум'я охоплює значну частину поверхні й прогріває зразок у даній зоні; тепловтрати із крайки полум'я в цьому випадку мінімальні. Кисневий індекс зменшується в середньому на 3,5-4,5 одиниці як для поліепоксиду на основі бромвмісного олігомеру, так і для епоксидованого дінафтолу.

Із збільшенням товщини плівки (δ) від 200 мкм значення КІ практично не змінюються при горінні в різних напрямках. Однак при товщині <200 мкм спостерігається тенденція до зниження, особливо при горінні знизу догори.

При аналізі експериментальних величин КІ, отриманих для склопластиків на основі представлених зв'язуючих (рис. 3.9), з'ясовано, що вимушене запалювання з нижнього боку склопластику на основі бромвмісного олігомеру відбувається при більш низьких концентраціях окислювача. У той же час для зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу значення критичної концентрації кисню зменшуються на 2-6%. При цьому, чим менше шар зв'язуючого на склотканині, тем менше відмінності у величинах КІ й $[O_2]_{кр}$. Якщо у випадку застосування зв'язуючого на основі бромвмісного олігомеру склопластик вигорав практично по всій довжині зразка з появами на його поверхні окремих ділянок чистої склотканини, то у випадку застосування зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу на зразку залишався чорний карбонізований шар.

Як видно з даних високошвидкісного термічного аналізу, присутність нафталенових фрагментів сітчастої структури підвищує стабільність склопластику при помірній температурі. Така ж залежність має місце й для значень виходу нелетучих залишків при 800°C (табл. 3.8).

Аналіз даних характеристичних температур (табл. 3.8) показує, що дінафтоловий олігомер має більш широкий температурний інтервал коксоутворення й більший вихід коксового залишку.

Отже, особливість розкладання цих полімерів може позначатися на межах горіння плівок і моношарових склонаповнених зразків. У цьому випадку настільки інтенсивне утворення коксу при розкладанні повинне більшою мірою перешкоджати виходу горючих продуктів і сприяти відведенню тепла. Тому для підтримки стійкого горіння, у випадку зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу, потрібна більша кількість кисню, що підтверджується отриманими результатами.

Таблиця 3.8

Характеристики процесу деструкції поліепоксидних зв'язуючих

Склопластикова система	Характеристичні температури (дані ТГ і ДТГ), °С*			Кількість коксового залишку, %
	Т _{н.р.}	Т _{н.к.}	Т _{н.і.к.}	
бромвмісне зв'язуюче	280	480	540	19
дінафтол	270	440	520	41

Примітка.

1. * $T_{п.р.}$ – температура початку інтенсивного розкладання (при втраті маси 10%);
2. $T_{п.к.}$ – температура початку коксотворення;
3. $T_{п.і.к.}$ – температура початку інтенсивного коксотворення.

Для оцінки пожежонебезпеки матеріалу, що містить нафталенові фрагменти, необхідним було проведення порівняльних випробувань матеріалу на швидкість і ступінь вигорання із близьким йому за значенням кисневого індексу склопластиком. Для цього був обраний аналог – склопластик на основі відомої сумішевої системи епоксидних олігомерів: епоксидіанового й бромвмісного. Зразки підпалювалися й горіли при граничному вмісті кисню в киснево-азотній суміші 27%. При цьому, швидкість поширення полум'я на межі загасання ($v_{кр}$) має кінцеве значення, відмінне від нуля й визначається теплофізичними властивостями системи.

Ступінь вигорання приймали еквівалентним сумарній втраті маси при 800°C у потоці заданої киснево-азотної суміші. З рис. 3.10 видно, що критична масова швидкість горіння для зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу приблизно в 1,3 рази нижче в порівнянні із бромвмісним.

Із збільшенням об'ємної частки кисню масові (ефективні) швидкості вигорання різко підвищуються. Причому для пластику на основі бромвмісного зв'язуючого цей процес проходить більш інтенсивно.

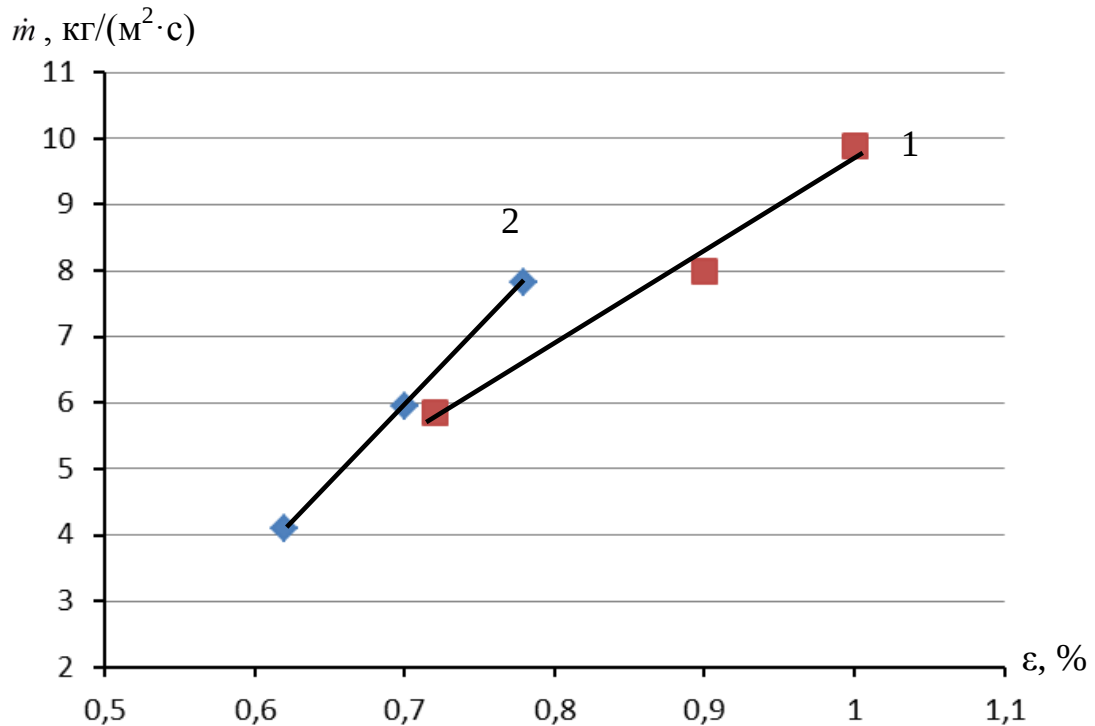


Рисунок 3.10. Залежність «ефективної» масової швидкості горіння від ступеня вигоряння (коксового залишку) для склопластиків на основі: 1 – бромвмісної епоксидної системи; 1 – епоксидованого дінафтолу

Встановлено, що швидкість поширення полум'я при горінні випробуваних зразків також збільшується зі зростанням концентрації кисню в навколишньому середовищі, причому в цьому випадку залежності описуються рівнянням: $v_{p.n} = k [O_2]^n$, де k і n – константи. Разом із цим, по абсолютній величині значення ($v_{p.n}$) при концентраціях кисню вище 27% мають близькі значення, що в остаточному підсумку відображає збереження параметрів k і n для даних полімерів. Останні, по даним [8, 80], відображають вплив властивостей матеріалу на швидкість поширення полум'я. Так, показник ступеня n зв'язують із теплотою згорання, а коефіцієнт пропорційності k – зі швидкістю прогріву матеріалу в передполум'яній зоні. Ця швидкість визначається співвідношенням тепла, що надходить на одиницю поверхні, й що розсіюється всередину полімеру. Так як теплові характеристики вихідних поліепоксидів практично збігаються, то й частки

тепла, що витрачаються на прогрівання «недоторканого» шару склопластику при поширенні по ньому хвилі горіння, повинні бути також рівні.

Такий висновок припустимий тільки для матеріалів (зокрема, армованих) з відносно високою теплопровідністю при розгляді їх як термічно тонких матеріалів. Що стосується масових швидкостей вигорання, то їх величини для представлених склопластиків припустимо зіставляти з кількістю коксового залишку, утвореного при самостійному горінні матеріалів. Однак слід зазначити, що таке порівняння не є цілком коректним, оскільки знаходження дійсної масової швидкості вигорання полімеру можливо тільки за умови його горіння в дифузійно-кінетичному режимі. Останній реалізується в районі носика полум'я, де масова швидкість вигорання пропорційна масовій швидкості горіння, перемішаній газовій суміші продуктів розкладання полімеру з окислювачем при стехіометричному співвідношенні.

Таким чином, в умовах самостійного горіння полімерних композиційних матеріалів вирішальну роль відіграють термохімічні перетворення за рахунок прогрівання матеріалу в передполум'яній зоні. Відмінною рисою досліджуваних матеріалів є різна схильність до піролітичних перетворень, що впливає на характер їх горіння.

Встановлено, що в умовах горіння при відповідних граничних концентраціях кисню, головним чином, може бути знижена масова швидкість вигорання композита. Спрощеним поясненням цьому є підвищений вихід коксового залишку, що властиво зв'язуючому на основі епоксидованого дінафтолу. Разом з цим, величини швидкості поширення полум'я для досліджуваних композитів на межі концентрацій кисню в навколишньому середовищі, практично збігаються.

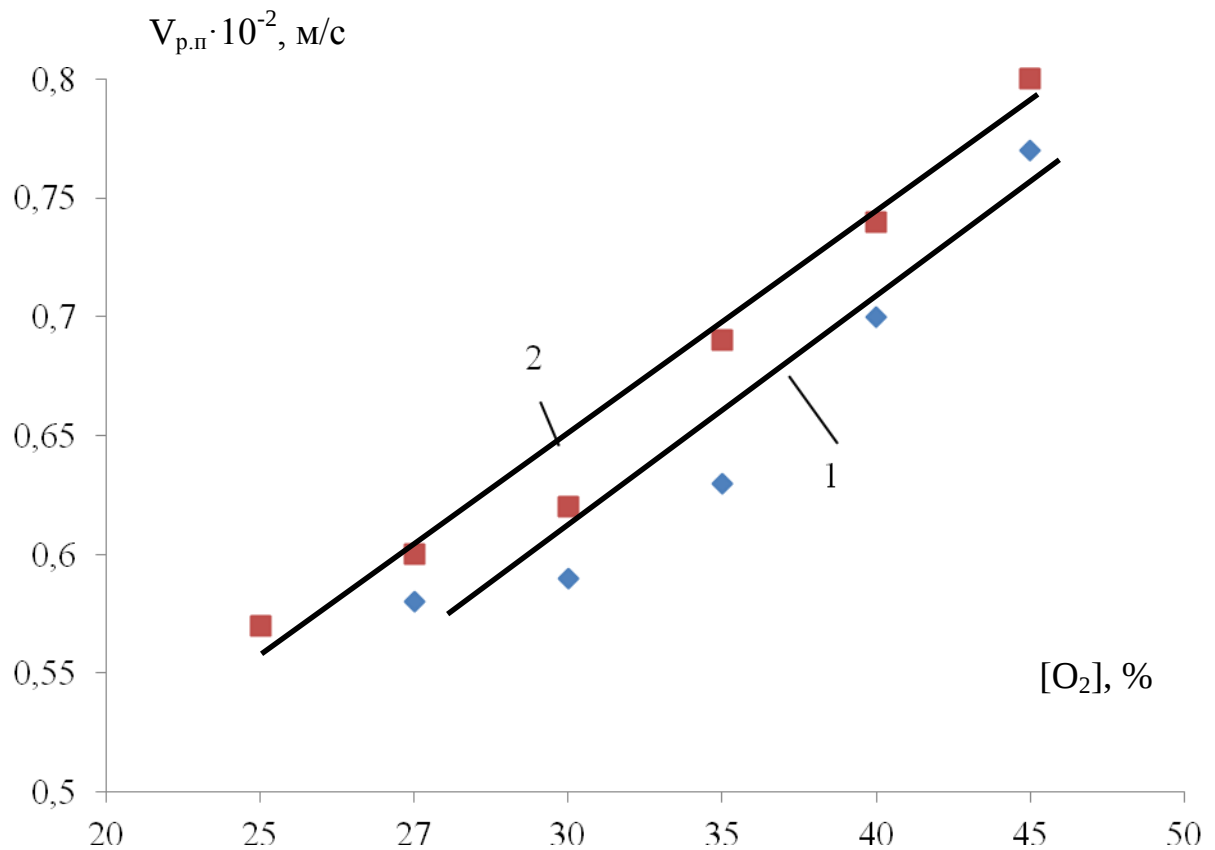


Рисунок 3.11. Залежність швидкості поширення полум'я від концентрації кисню для склопластиків на основі: 1 – епоксидованого дінафтолу і 2 – бромвмісної епоксидної системи

Що стосується поширення полум'я по поверхні композитів в умовах розвитку пожежі, то, виходячи із загальноприйнятих моделей розповсюдження полум'я (РП) Де Рісу [81], а також Ластріна [82], можна припустити, що з підвищенням температури загоряння матеріалу швидкість поширення полум'я по його поверхні повинна зменшуватися. Це властиво як термічно тонким – моношаровим зразкам, так і термічно товстим – зразкам стандартного розміру, за умови, що полум'я поширюється по горизонтальній поверхні матеріалу або по вертикальній: згори – донизу. Режим горіння при цьому стабільний і поширення полум'я в умовах пожежі по горизонтальній поверхні за своїми характеристиками наближається до поширення полум'я згори донизу по вертикальній поверхні.

Розповсюдження полум'я знизу - догори по вертикальній поверхні нестабільне й викликане додатковим випромінюванням від полум'я, що

охоплює незапалену поверхню. По мірі просування полум'я збільшується в розмірі і горіння з ламінарного перетворюється в турбулентне. Тому провести припустиму аналогію між швидкістю розповсюдження полум'я і характеристичними температурами загоряння при пожежі не представляється можливим.

Теоретичний аналіз поширення полум'я знизу - догори поверхнею матеріалів, як в умовах пожежі, так і при самостійному горінні, показує, що масовий потік пального (горючих газів, утворених у результаті піролітичних перетворень) повинен прискорюватися в міру просування фронту полум'я. В свою чергу, для інтенсифікації поширення полум'я по поверхні матеріалу або його вигорання масовий потік газоподібних продуктів деструкції (піролітичних перетворень) від «підготовленого» до горіння шару повинен містити більшу частку горючих газів.

Відмінність у долі негорючої складової газоподібних продуктів піролізу досліджуваних зв'язуючих підтверджене даними газової хроматографії. Аналіз експериментальних даних газової хроматографії проводили по відмінності в співвідношенні кількостей CO і CO₂, що виділяються при термолізі на повітрі вихідних зв'язуючих у вигляді плівкових зразків. Як видно з наведених на рис. 3.11 даних, кількість CO₂ та кількістю CO, що виділяється, відносно більше для зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу.

При термолізі зв'язуючого на основі бромвмісного епоксидного олігомеру CO₂ і CO по виходу приблизно однакові. Підвищення вмісту CO₂, що виділяється при термолізі зразка на основі епоксидованого дінафтолу, пов'язане з більшою часткою гетерофазного окислення епоксидної матриці в приповерхніх шарах матеріалу. Такий висновок узгоджується з більшим виходом прококованого матеріалу й меншим виходом газоподібної складової, здатної до окиснення на повітрі.

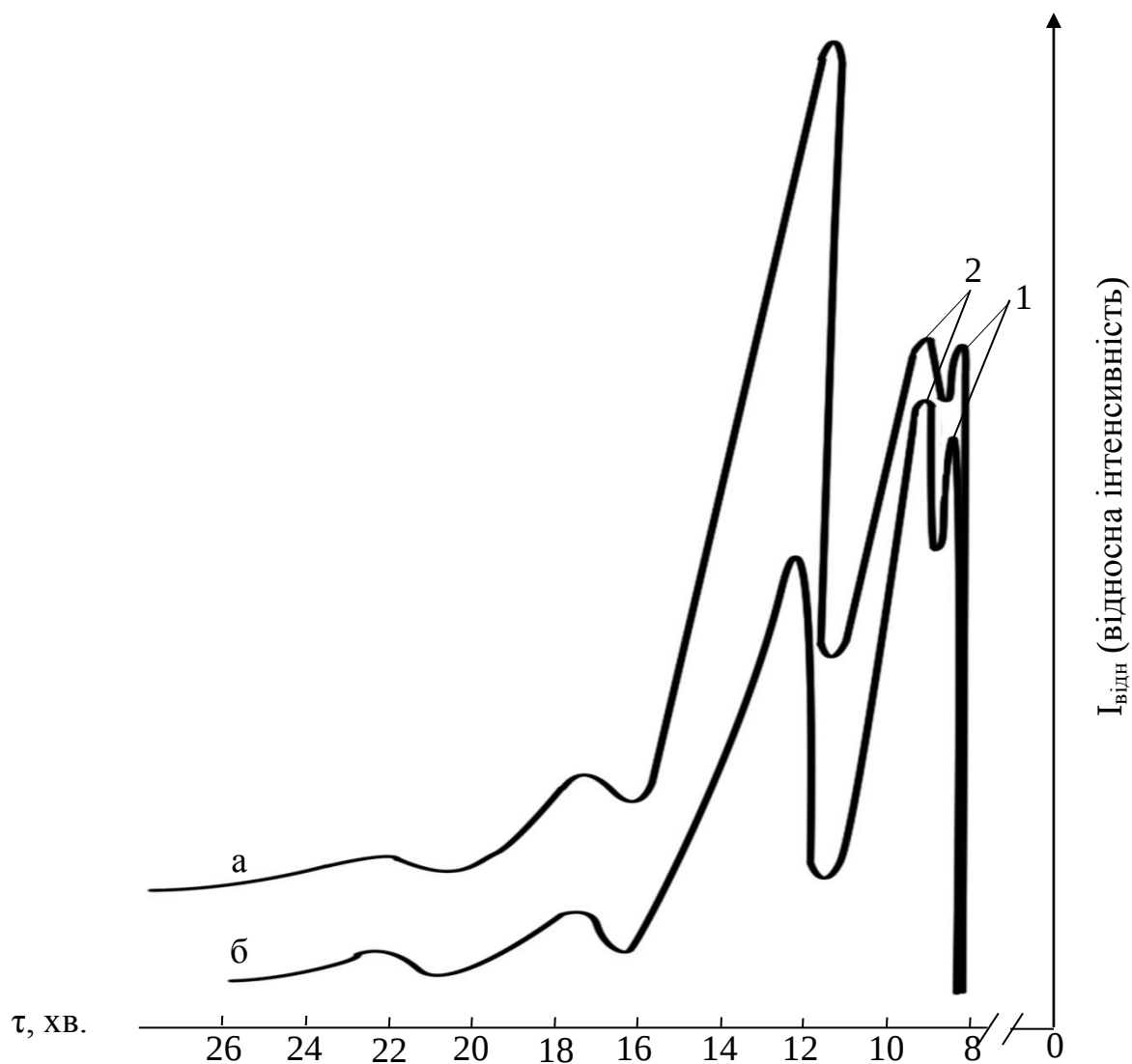


Рисунок 3.12. Газо-хроматографічний аналіз летучих продуктів термоокислювальної деструкції полімерів: а – бромвмісне зв'язуюче; б – зв'язуюче на основі дігліциділового ефіру дінафтолу. Пік 1 – CO; пік 2 – CO₂

Відповідно до цього можна очікувати, що швидкість поширення полум'я знизу догори вертикальною поверхнею в умовах розвитку пожежі для склопластику на основі епоксидованого дінафтолу буде нижче, ніж у промислового аналога на основі бромвмісного зв'язуючого.

Отримані дані показників горючості зведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.10

Показники горючості й критичні показники горіння склопластиків на основі епоксидних зв'язуючих (моношарові зразки)

Вихідний олігомер (смола)	Група горючості		$V_{кр} \cdot 10^2$, м/с (горіння зверху вниз)	$\dot{m}_{кр}$, кг/(м ² ·с) (горіння знизу вгору)
	По максималь- ному приросту Δt й Δm	За часом досягнення t_{max}		
ЕД-20 + УП-631 (бромвмісний)	горючий	середньої займистості	0,58	5,6
4, 4' - дігліциділовий ефір - 1, 1' - дінафтолу	горючий	важко- займистий	0,55	4,02

Виходячи із наведених даних та інтерпретації максимального збільшення температури разом із часом досягнення максимальної температури, було проведено порівняння показників горючості композиційного матеріалу на основі пропонованого зв'язуючого і промислового склопластику. В результаті показано, що запропоновані склопластики відносяться до горючих важкозаймистих речовин і за швидкістю поширення полум'я й масової швидкості вигорання перевершують промислові аналоги.

3.6. Висновки

1. При вогневих випробуваннях вивчені особливості запалювання й загоряння шаруватих склопластиків. Показано, що, в порівнянні із промисловими аналогами по показниках температур запалювання й загоряння, пропонована система має перевагу (8-10)%, а по абсолютних величинах доходить до 40 °С. З'ясовано, що при нагріві за стандартним

режимом пожеж запалювання матеріалу відбувається на п'ятнадцятій хвилині.

2. За результатами спектрального аналізу полімерів методом коливальної ІЧ-спектроскопії встановлено, що для склопластику на основі епоксидованого дінафтолу в режимі наростання температури з режимом стандартної пожежі притаманне інтенсивне проходження карбонізації полімерного зв'язуючого з утворенням ділянок конденсованої ароматичної структури, що суттєво впливає на розглянуті показники пожежної небезпеки.
3. Розглянутий можливий механізм реакцій піролітичного перетворення за участю вільних органічних радикалів з наступним формуванням блоків ароматичного полі сполучення. Це забезпечує підвищення ефективної щільності зшивки, ступінь внутрішньо- і міжмолекулярної взаємодії матричного зв'язуючого при підвищених температурах, що має вплив на інтенсивність коксоутворення й, відповідно, на характер горіння склопластику.
4. У результаті проведення експериментальних досліджень розроблена регресійна модель залежності температури спалахування склопластику від параметрів формування, знайдено екстремум функції в точці $T_{\text{сп. max}}|_{P=0,4013; T=140,3}=568,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.
5. Для визначення ступеню горючості склопластиків на основі епоксидованого дінафтолу розроблено регресійну модель залежності кисневого індексу склопластику від параметрів формування, знайдено екстремум функції в точці $KI_{\text{max}}|_{P=0,3806; T=140,1}=30,6\%$.
6. Отримані експериментальні дані показують, що при зміні концентрації окислювача в області (31-45)% швидкість поширення полум'я склопластиків на основі запропонованого зв'язуючого має лінійну залежність і менше швидкості поширення полум'я промислового аналога на $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ м/с. Крім того, за масовою швидкістю вигорання епоксидований дінафтол перевершує промисловий аналог в 1,3 рази.

7. На підставі отриманих експериментальних даних по швидкості горіння й вигорання склопластиків в умовах самостійного горіння, а також із залученням результатів газо-хроматографічної ідентифікації летких продуктів термоокислювальної деструкції, проведений комплексний аналіз швидкості поширення полум'я поверхнею склопластику в умовах пожежі. Показано, що основні переваги щодо зниження швидкості горіння склопластику на основі епоксидованого дінафтолу можна реалізувати на пожежі при поширенні полум'я по зразку знизу-догори або по горизонтальній поверхні.
8. З'ясовано, що при застосуванні епоксидованого дінафтолу в склопластикових системах при поширенні полум'я згори - донизу значення кисневого індексу досягає 31%, що перевищує значення для «самозагасаючих» матеріалів.
9. При аналізі максимального збільшення температури разом із часом досягнення максимальної температури встановлено, що запропоновані склопластики відносяться до горючих важкозаймистих речовин.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ УМОВ РОЗВИТКУ ПОЖЕЖІ НА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРУВАННЯ Й РОЗМІЩЕННЯ СКЛОПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ, СХИЛЬНИХ ДО КАРБОНІЗАЦІЇ

Раціональне використання склопластиків як конструкційних елементів вимагає знання закономірностей зниження міцнісних характеристик при температурному впливі, наприклад, при пожежі. Оскільки склопластики є складною двокомпонентною структурою, основу якої становить полімерне зв'язуюче, для пояснення суті процесів, що відбуваються в епоксидних сполуках при впливі температури, необхідно розглянути й описати процеси, що відбуваються в них при нагріванні, у розрізі структурних змін полімерної матриці.

Наведені вище відомості підтверджують необхідність обліку всіх частинних проявів дії теплового режиму, які можуть викликати зміну міцнісних та інших властивостей матеріалу. Звідси випливає, що існує необхідність у вивченні ступеню зміни структурно-механічних властивостей полімерних композиційних матеріалів залежно від темпу нагрівання в умовах різних типів пожежі.

Фактор швидкості нагріву досить істотний саме для полімерних композиційних матеріалів, оскільки досягнення певної температури й загальний час перебування матеріалу при нагріванні в цілому визначають як кількісні, так і якісні зміни в структурі складових композита [83 – 85].

З цією метою був проведений ряд експериментальних досліджень з вивчення характерних властивостей полімерів і склопластиків на їхній основі при нестационарному температурному впливі.

4.1. Динамічні-механічні випробування склопластиків в умовах стандартної пожежі й пожежі, що повільно розвивається

Для проведення вищевказаних досліджень була розроблена експериментальна установка на базі динамічної дилатометричної комірки й малогабаритної стендової печі з горизонтальним прорізом. Температурний вплив на зразок здійснювали за допомогою плаского газового пальника. Залежно від розташування останнього до зразка й регулювання подачі газу, експериментальним шляхом були підібрані режими нагріву зразка за умовами наростання температури в режимі стандартної, відкритої пожежі й пожежі, що повільно розвивається (рис. 4.1). Однак, враховуючи трудомісткість випробувань (див. розділ 2.3) і близькі залежності наростання температури стандартної й відкритої пожеж на початковій стадії, був зроблений висновок про проведення експерименту в умовах стандартного режиму й режиму, що повільно розвивається.

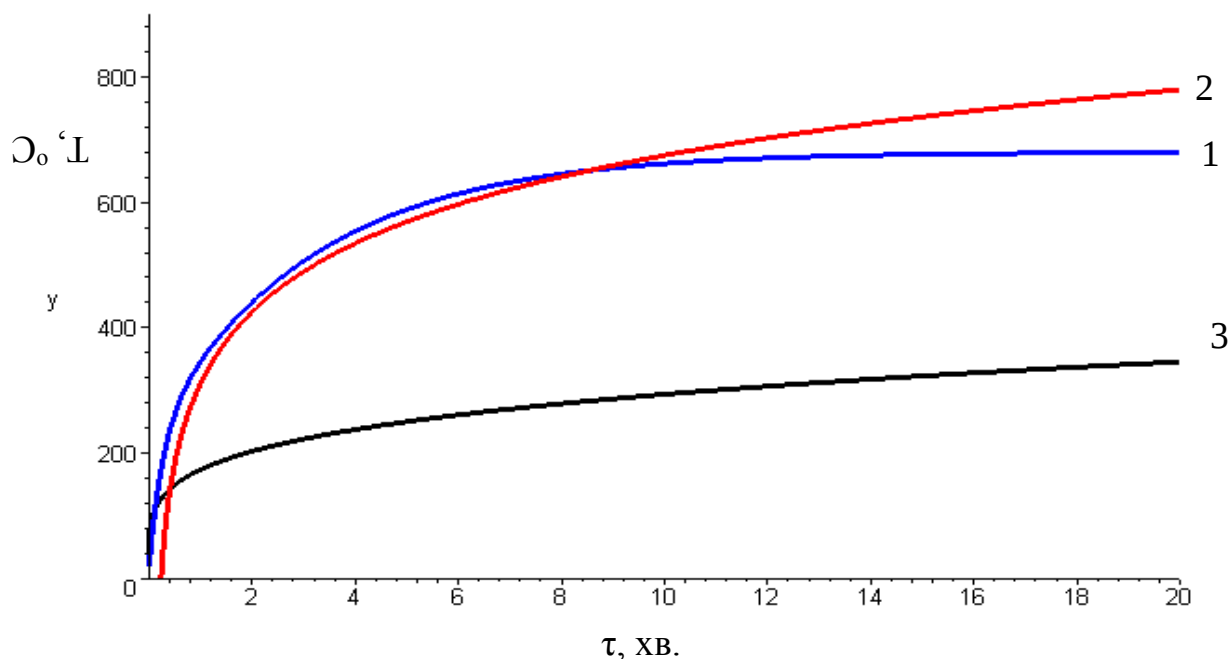


Рисунок 4.1. Температурні режими пожежу: 1 – стандартний режим; 2 – режим відкритої пожежі; 3 – режим пожежі, що повільно розвивається

Відомо [85], що такі макроскопічні в'язкопружні характеристики полімерних композитних матеріалів, як динамічний модуль зсуву G' , тангенс кута механічних втрат $\tan \delta$ і низькочастотна швидкість зсувових хвиль $c_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$ (де ρ – щільність матеріалу), досить чутливі до теплових впливів. При цьому найбільш показовими є процеси α -релаксації – розм'якшення полімерного зв'язуючого, обумовлені переходом епоксидної матриці зі склоподібного стану у високоеластичний. Оскільки основні структурні зміни в полімерній матриці при тепловому впливі на початковій стадії розвитку пожежі спостерігаються саме в цій області, доцільно більш докладно вивчити спектри високотемпературної релаксації запропонованих до розгляду композитів.

Для одержання вихідних даних про поведінку склопластиків при підвищених температурах спочатку були проведені випробування за стандартною методикою, згідно з якою нагрів здійснюється із заданою швидкістю, що дорівнює $10^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Як видно з даних, представлених на рис. 4.2, температурні залежності динамічного модуля зсуву й тангенса кута механічних втрат мають класичний вигляд і повністю відповідають основним закономірностям у поетапній зміні макрофізичних властивостей полімерних композитів при підвищенні температури [86]. Так, після досягнення температури близько $105\text{--}120^\circ\text{C}$ динамічний модуль пружності запропонованих склопластиків різко знижується й при переході зв'язуючого у високоеластичний стан стабілізується. Даній області переходу повністю відповідає максимальне значення інтенсивності тангенса кута механічних втрат (рис. 4.3.), яке, у своєму роді, характеризує оптимальний ступінь сприйняття динамічного навантаження на дисипацію матеріалом механічної енергії.

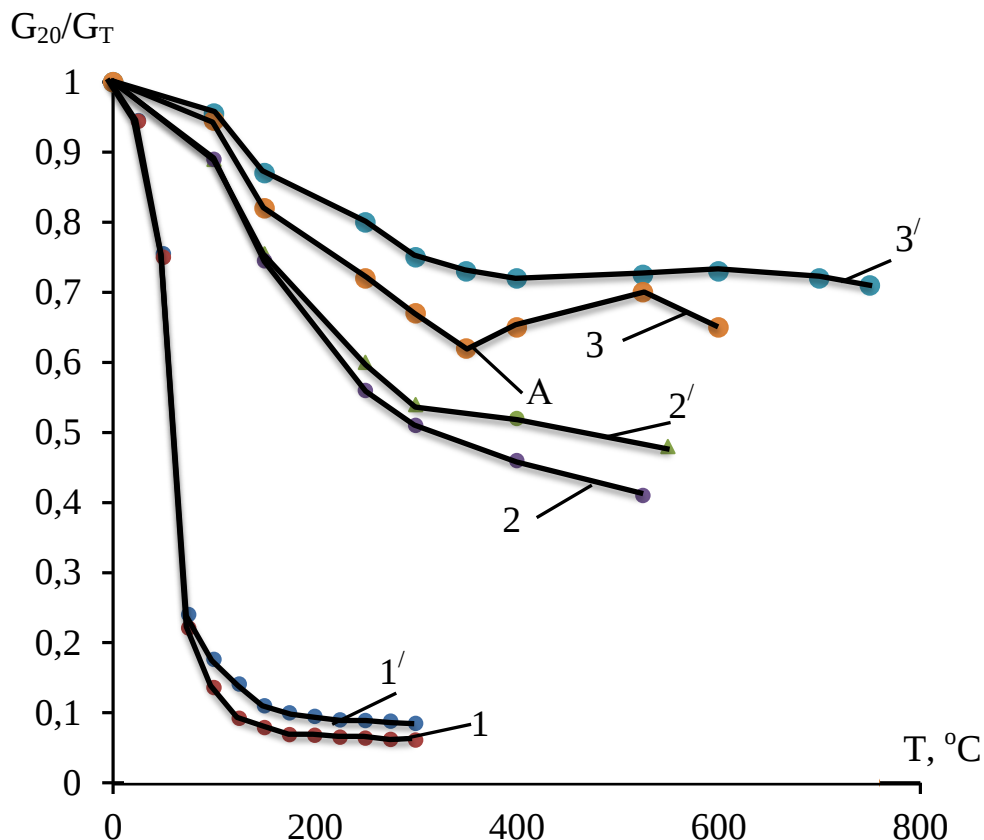


Рис 4.2. Температурна залежність динамічного модуля зсуву при лінійному нагріві – 1, 1' і в режимах розвитку пожежі: що повільно розвивається – 2, 2' і стандартної – 3, 3'. Склопластик на основі бромвмісного зв'язуючого – (криві 1, 2, 3) і епоксидованого дінафтолу – (криві 1', 2', 3')

Судячи з положення низькотемпературної й високотемпературної областей піку $\text{tg} \delta$ рівень сегментальної рухливості для композита на основі епоксидованого дінафтолу суттєво вище в порівнянні з композитом на основі бромвмісного зв'язуючого.

При цьому, для останнього значення динамічного модуля пружності у високоеластичному стані вище, що побічно характеризує його матрицю з відносно високою густотою просторової сітки, що й поєднує можливо більш упорядковане розташування елементів макроланцюгів поблизу поверхні армуючого наповнювача [87].

Для подальшого з'ясування зміни пружно-міцнісних характеристик полімерних матеріалів було розглянуто релаксаційні процеси в епоксидних

матрицях склопластику, підданого нагріванню в режимі стандартної пожежі та пожежі, що повільно розвивається.

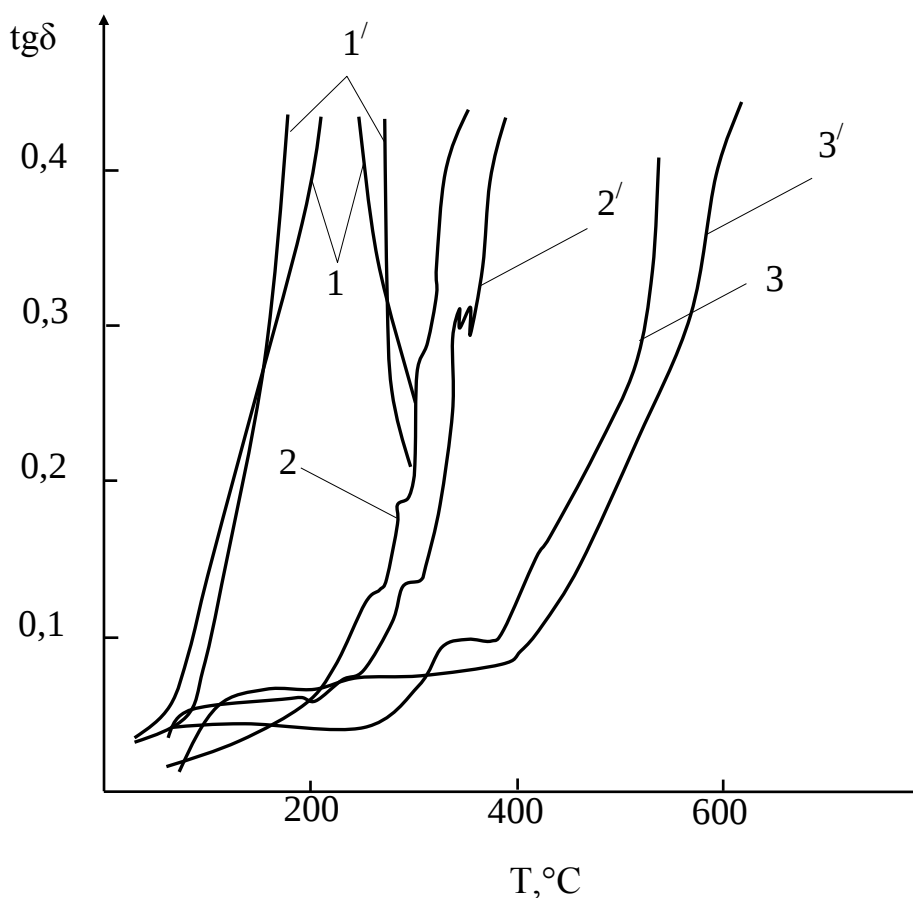


Рисунок 4.3. Температурна залежність тангенса кута механічних втрат при лінійному нагріві – 1, 1' і в режимах розвитку пожежі: що повільно розвивається – 2, 2' і стандартного – 3, 3'. Склопластик на основі бромвмісного зв'язуючого – (криві 1, 2, 3) і епоксидованого дінафтолу – (криві 1', 2', 3')

Аналіз отриманих даних дає можливість виявити ряд наступних закономірностей зміни динамічного модуля зсуву при нагріві епоксифенольних склопластиків.

1. Якість досліджуваного склопластику, як конструкційного матеріалу, по модулю зсуву характеризується тим, що він здатний зберігати достатню твердість. Із загального виду наведеної залежності G'_T/G'_{20} від T випливає, що показник теплової стабільності поліпшується в міру переходу від

бромвмісного зв'язуючого до зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу, а також відповідно до підвищення темпу нагріву, що відповідає переходу від умов температурного режиму пожежі, що повільно розвивається, до стандартної пожежі.

2. Нестабільність залежності $G'_T/G'_{20}(T)$ у досліджуваному діапазоні значною мірою визначається термодеструкцією зв'язуючого й зовні проявляється у вигляді мінімуму на кривій. Цей явний (крива 3) або завуальований (крива 2) мінімум розташовується в діапазоні 250-350°C. Завуальований мінімум спостерігається в тому випадку, коли швидкість нагріву відносно невисока (у розглянутому випадку – по режиму пожежі, що повільно розвивається, у даному інтервалі температур, вона відповідає $\sim 10^\circ\text{C}/\text{хв.}$). При цьому процеси теплової деструкції композита частково встигають розвинути з такою повнотою, що дія факторів, що ведуть до структурування (жорсткості) композита по мірі його нагріву й підвищення значення G' , виявляється відносно слабкою і не може запобігти монотонному спаду кривої $G'_T/G'_{20}(T)$. При швидкостях нагріву, близьких до режиму стандартної пожежі, вказаний мінімум проглядається явно (т. А, рис. 4.2).

3. На залежності $G'_T/G'_{20}(T)$, отриманій при нагріві зразка в режимі, близькому до температурного режиму відкритої пожежі (до запалювання), після спостережуваного мінімуму спостерігається максимум. Його значення не перевершує по абсолютній величині вихідну величину динамічного модуля зсуву. Однак, якщо врахувати, що по запропонованому режиму темп нагріву зразка від газового пальника різко падає, а додатковий прогрів зразка зростає внаслідок його «самостійного» тління, факт короткочасного підйому кривої можна розглядати з позицій утворення прококованого шару. Таким чином, поверхневий (частково прококований) шар здатний зберігати власну цілісність і тимчасовий адгезійний контакт із внутрішнім «перехідним» шаром матричного зв'язуючого [88]. Тому спостережуваний достатньо високий показник стабільності композита за критерієм $G'_T/G'_{20}(T)$ забезпечується, на думку авторів [89], тимчасовою комбінацією пружно-

міцнісних характеристик, як внутрішньої «недоторканої» частини композита, так і зовнішнього його «звугленого» шару.

Підтвердження зміни пружно-міцнісних характеристик у матеріалі під час різних режимів температурного впливу за даними [90] можна отримати при побудові температурної залежності низькочастотної швидкості поперечних (зсувних) хвиль, що знаходиться за формулою:

$$c_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \quad (4.1)$$

Для епоксифенольних пластиків у головній релаксаційній області (α -релаксація) при переході зі склоподібного стану у вискоеластичний спостерігаються два температурні переходи. Таким чином, з'ясувавши точку початку переходу, можна отримати дані щодо початку падіння міцнісних характеристик залежно від часу та інтенсивності нагріву.

Окрім цього, використання формули (4.1) дозволяє пояснити особливості в'язкопружної поведінки полімерних композиційних матеріалів на основі подання про два рівні надмолекулярної організації в сітчастих полімерах, а саме: ефекти старіння (втрати міцності) склопластиків при комбінації підвищеної температури, вологості і кислотності середовища [91].

Розглянуто зміну температурних залежностей c_t і $\text{tg}\delta$ склопластиків залежно від інтенсивності нагріву. Так, α -максимум $\text{tg}\delta$, що представляє собою суперпозицію двох близько розташованих по шкалі температур α -1 і α -2 піків з підвищенням інтенсивності нагріву зміщується в область більш високих температур (рис. 4.4). Подібним чином зміщуються й температури переходів T_3 – T_{10} , визначені із графіка $c_t = f(T)$. Виходячи з викладеного в [91] припущення про те, що температури T_1 , T_3 , T_5 , T_7 , T_9 і T_{11} пов'язані з «розморожуванням» мікроброуновської сегментальної рухливості в менш упорядкованих (пухких) ділянках матриці зв'язуючого, а температури T_2 , T_4 , T_6 , T_8 , T_{10} і T_{12} характеризують проходження аналогічного процесу в більш

упорядкованих (щільно упакованих) областях сітчастого аморфного полімеру. Порівняння ширини перехідної зони між низько- і високотемпературними проявами сегментальної рухливості дозволяє досягнути наступних висновків: із збільшенням швидкості нагріву від програмованого нагріву з постійною швидкістю $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв.}$ до режимів наростання температури до пожежі, що повільно розвивається, і далі до стандартної, ширина зони між низькотемпературним і високотемпературним перегином збільшується.

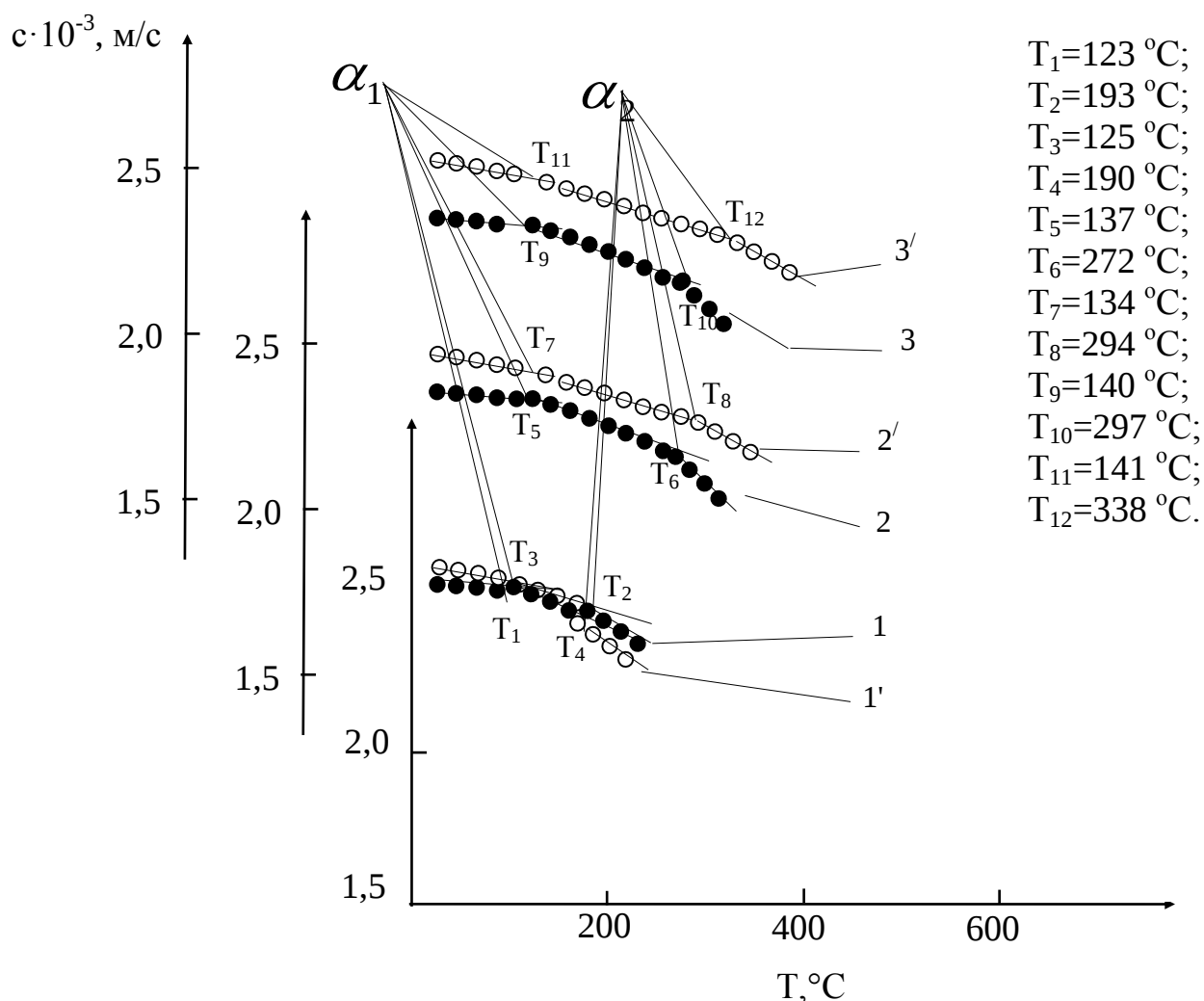


Рисунок 4.4. Температурна залежність швидкості звуку в склопластиках при: лінійному нагріві – 1, 1' і в режимах нагріву пожежі, що повільно розвивається – 2, 2' і стандартної пожежі – 3, 3'. Склопластик на основі: бромвмісного зв'язуючого – (криві 1, 2, 3) і епоксидованого дінафтолу – (криві 1', 2', 3')

В основному, це відбувається завдяки зсуву в область високих температур перегинів, відповідальних за «розморожування» сегментальної рухливості в більш щільноупакованих областях. З одного боку, таку поведінку армованих пластиків можна пояснити з позицій проходження релаксаційних процесів у матеріалі [18]. Однак, з урахуванням мінімальних відмінностей температур T_1 , T_3 , T_5 , T_7 , T_9 і T_{11} , відповідальних за низькотемпературну релаксацію α -переходу, більш природнім є припущення про можливі ефекти структурування при швидкому наростанні температури.

Ефекти структурування, або піролітичні перетворення, що більш відповідає загальному характеру термолізу полімерного зв'язування в даних умовах, як правило, маскуються не тільки яскраво вираженою деструкцією, але і розм'якшенням. Очевидними ознаками цього є вид поетапного (закономірного) зниження швидкості звуку в склопластику. При цьому чітко проглядається різниця між контуром залежності $c_t - f(T)$ для розглянутих композитів, і вона збільшується при підвищенні темпу нагріву. Отже, можна припустити, що зв'язуюче на основі епоксидованого дінафтолу є більш підданим структуруванню в області підвищених температур, що позитивно впливає на міцність матеріалу під час розвитку пожежі.

Представлений результат не дозволяє дати однозначного пояснення причинам відмінності в механізмі збереження теплової стабільності склопластиків на основі промислового епоксифенольного зв'язуючого, модифікованого бромвмісним олігомером і зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу.

Традиційно звертаються до розрахунків і опису топологічних особливостей структури сітчастого полімеру, як у блоковому стані, так і при його участі в якості матричного зв'язуючого композита. У цьому випадку зміцнення матеріалу відбувається в області підвищених температур, де превалюють процеси деструкції, що приводять до необоротних змін у будові сітчастого полімеру. Відповідно застосування теоретичних [92] або напівемпіричних методів розрахунків [93] є неприпустимим. Разом із цим,

для вузького типу полімерів, зокрема й епоксидних, існує спосіб порівняльної оцінки їх топологічної структури в головній релаксаційній області за часом ефективної релаксації [94].

Для цього спроеційовано характеристичні точки перегинів залежності $c_t - f(T)$ (рис. 4.4) на відповідні криві динамічного модуля зсуву графіку $G' - f(T)$ (рис. 4.2.) і побудовано залежності зміни резонансної частоти (величина експериментальна) від температури прояву α_2 -переходу при різних умовах нагріву досліджуваних склопластиків (рис. 4.5).

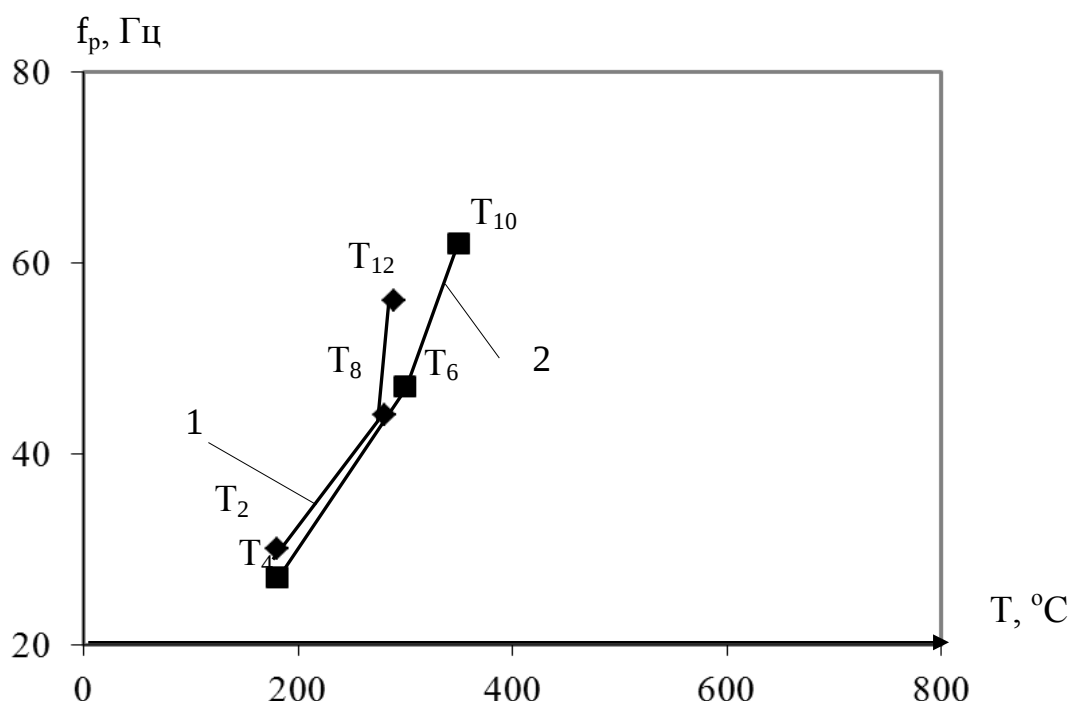


Рисунок 4.5. Залежність зміни резонансної частоти від температури прояву α_2 -переходу для досліджуваних склопластиків на основі: 1 – бромвмісного зв'язуючого; 2 – епоксидованого дінафтолу. Спостережувані температури для α_2 -переходу в умовах нагрівання: лінійного – T_2 , T_4 ; пожежі, що повільно розвивається, – T_6 , T_8 ; стандартної пожежі – T_{10} , T_{12} .

З метою знаходження дійсної частини G' , за величиною резонансної частоти, що входить у формулу (4.1), розраховано час релаксації.

Як видно з експериментальних даних, наведених у таблиці 4.1., ефективний час релаксації для високотемпературного α_2 -переходу як для

склопластику на основі бромвмісного зв'язуючого, так і зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу з переходом від лінійного нагрівання до нагрівання в умовах пожежі, що повільно розвивається, і далі, до стандартної, знижується. Однак, у випадку застосування зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу, значення τ_a , отримані при нагріванні в режимі стандартної пожежі й пожежі, що повільно розвивається, приблизно в 1,2 рази нижчі в порівнянні з композитом на основі бромвмісного зв'язуючого.

Таблиця 4.1

Часи релаксації склоподібного переходу склопластиків на основі досліджуваних зв'язуючих, 10^{-2} с.

Лінійний нагрів, 10°C/хв.	Нагрівання в режимі пожежі, що повільно розвивається	Нагрівання в режимі стандартної пожежі
Сумішева система: олігомер ЕД-20 + бромвмісний олігомер		
3,4	2,3	1,8
Епоксидований дінафтол		
3,6	1,9	1,5

Оскільки величина часу релаксації [19] характеризує ефективний розмір кінетичної одиниці відповідного релаксаційного процесу, сутність спостережуваних закономірностей полягає в наступному: чим менше ефективний розмір кінетичної одиниці, що брав участь у сегментальному русі, тим менше активаційний об'єм мікродеформування й, отже, тим більше повинна бути щільність зшивки зв'язуючого, що пройшло піролітичну обробку в режимі прискореного нагрівання.

Очевидно, що цей ефект лежить в основі отриманих кореляційних залежностей між ступенем збереження пружно-міцнісних властивостей композита й інтенсивності його нагрівання в умовах розвитку пожежі.

Таким чином, кореляція параметрів сегментального руху з величинами, що характеризують інтенсивність релаксаційних процесів, а також безпосередньо із міцнісними показниками, свідчить про те, що на початкових стадіях розвитку пожежі перехід зв'язуючого склопластику у вискоеластичний стан і одночасне проходження в ньому піролітичних перетворень відповідальні за збереження несучої здатності матеріалу в умовах розвитку пожежі [75].

4.2. Розробка математичної моделі залежності міцності склопластику на основі епоксидованого дінафтолу від параметрів його формування

Умови формування являються тими параметрами, які впливають на вихідні характеристики склопластику, в тому числі, і на міцність. У зв'язку з цим необхідно знати характери змін міцнісних характеристик та їх значення при варіюванні тиску і температури формування.

Для цього, відповідно до наведеного алгоритму планування повного факторного експерименту, а також проведеного кодування факторів (табл. 2.4) та складеної план-матриці експерименту (табл. 2.5), одержано результати відгуку для отримання регресійної моделі залежності міцності склопластику від параметрів формування.

Визначення коефіцієнтів регресії проводилося за формулою (3.8).

Отримано наступні значення коефіцієнтів: $b_0 = 254,33$; $b_1 = -6,66$; $b_2 = 5,5$; $b'_{11} = -37$; $b'_{22} = -58,5$; $b_{12} = 14,25$.

За цим даними з використанням залежності (3.10) записане рівняння регресії

$$y = 282,35 - 6,66 \cdot x_1 + 8,8 \cdot x_2 + 14,25 \cdot x_1 \cdot x_2 - 43,6 \cdot x_1^2 - 55,1 \cdot x_2^2. \quad (4.2)$$

Таблиця 4.2

План-матриця проведення експериментальних досліджень та результати відгуків

Досліження		x_1	x_2	$x_1^2 - 2/3$	$x_2^2 - 2/3$	$x_1 \cdot x_2$	y_1	y_2	y_3
Планування типу 2	1	-1	-1	1/3	1/3	+1	225	242	241
	2	+1	-1	1/3	1/3	-1	182	190	204
	3	-1	+1	1/3	1/3	-1	231	212	217
	4	+1	+1	1/3	1/3	+1	223	237	239
Зіркові точки	5	-1	0	1/3	- 2/3	0	282	281	304
	6	+1	0	1/3	- 2/3	0	276	289	278
	7	0	-1	- 2/3	1/3	0	272	252	256
	8	0	+1	- 2/3	1/3	0	262	263	279
Нульова точка	9	0	0	- 2/3	- 2/3	0	321	302	304

Для перевірки моделі (4.2) на адекватність розраховано дисперсію адекватності із застосуванням (3.11 – 3.13):

$$f_{ad} = 3; s_{ad}^2 = 31,4; F = 4,74 < F_{(0,05;3;4)} = 6,5914.$$

Таким чином, модель (4.2) адекватна експериментальним даним.

Для визначення екстремуму функції (максимального значення міцності) модель переведено в натуральні значення та шляхом знаходження часткових похідних отримаємо систему рівнянь:

$$\begin{aligned} \sigma = & -2522,81 + 207,95 \cdot P + 39,8 \cdot T + \\ & + 3,5625 \cdot PT + 925 \cdot P^2 - 0,1462 \cdot T^2. \end{aligned} \quad (4.3)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma}{\partial P} = 207,95 + 3,5625 \cdot T + 925 \cdot P = 0; \\ \frac{\partial \sigma}{\partial T} = 39,8 + 3,5625 \cdot P - 0,1462 \cdot T = 0. \end{cases} \quad (4.4)$$

Графічну інтерпретацію регресійної моделі (4.2) наведено на рис. 4.6.

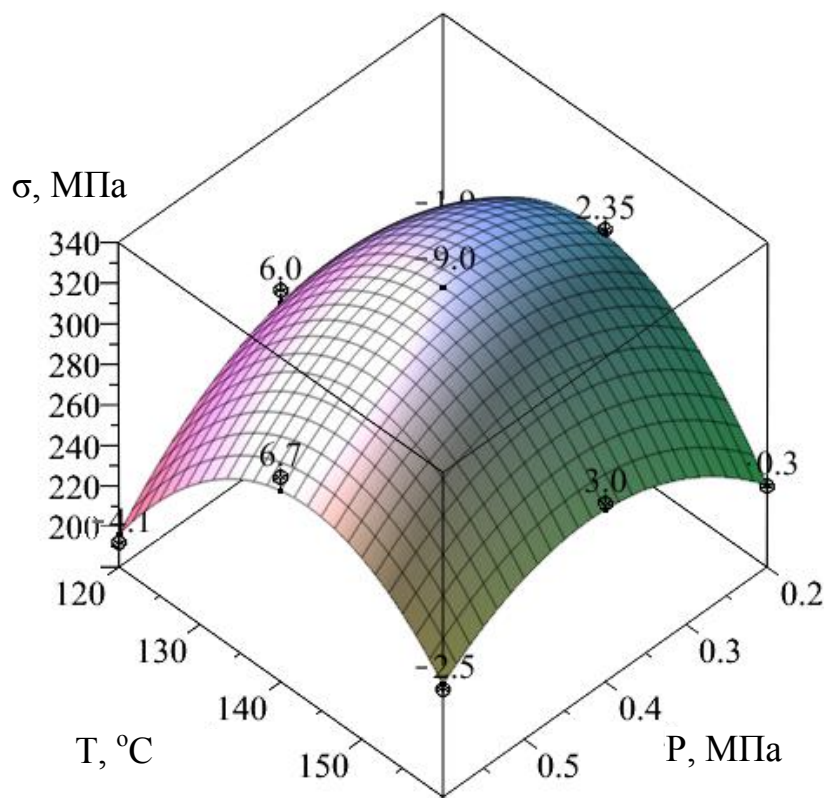


Рисунок 4.6. Залежність міцності при вигині склопластику від умов формування: P – тиск формування композиційного матеріалу, T – температура в автоклаві

Аналіз рис 4.6. показує, що екстремум моделі (4.3) в діапазоні параметрів згідно з табл. 4.2, і, відповідно, максимальне значення, складає $\sigma_{\max}|_{P=0,3835 \text{ МПа}; T=140,8^{\circ}\text{C}}=318,6 \text{ МПа}$. Встановлено, що значення $\Delta\sigma$, яке характеризує різницю між експериментальними значеннями та значеннями відповідно до регресійної моделі, не перевищує 9 МПа або 2,8%.

4.3. Розміщення конструкційних склопластиків в умовах стандартної пожежі

Інформація про міцнісні і деформаційні властивості армованих пластиків при вогневих випробуваннях вкрай обмежена. Так, у роботі [95] приведені результати вивчення деформованості композитів у режимі

нестационарного нагріву. При цьому режим нагріву зразка має достатню збіжність із режимом наростання температури в умовах стандартної пожежі, що дає можливість в цьому випадку оцінювати поведінку композита в режимі стандартної пожежі. Однак, навантаження задавалося не постійним, а шляхом лінійного зростання механічного зусилля, що ускладнювало оцінку несучої здатності зразка матеріалу. У більш ранній роботі [96] надано відомості про руйнування полімерних композиційних матеріалів в умовах впливу полум'я киснево-ацетиленового пальника. Однак при цьому працездатність (цілісність) матеріалу характеризували непрямым шляхом, застосовуючи термогравіметрію, пірометрію, макроскопічні виміри, а також методи з визначення лінійної й об'ємної ерозії матеріалів. Таким чином, для визначення міцнісних характеристик склопластику в умовах нагріву за режимом стандартної пожежі необхідно провести дослідження втрати несучої спроможності матеріалу з урахуванням піролітичних перетворень в матеріалі (звуглення, коксування, втрата маси).

Розглянемо результати міцнісних випробувань склопластиків під дією вигинаючого навантаження. Однак перед цим необхідно встановити, який відсоток матеріалу продовжує нести навантаження.

Зміна вказаних параметрів композитів ускладнює аналіз поведінки зв'язуючого в них, спотворює картину зміни його фізичних і механічних властивостей при дії високих температур і не дає можливості зіставити термостійкість розглянутих зв'язуючих або прогнозувати їхню поведінку при інших умовах термічного впливу. Однак, застосування зразків склопластику з відомим співвідношенням армуючого матеріалу й запропонованих до розгляду зв'язуючих, дозволило досліджувати й зіставити зміну маси композитів при наростанні температури в режимі стандартної пожежі.

Так, із збільшенням температури при вогневих випробуваннях зразки композита частково деструктують, що явно відображають криві втрати маси (рис. 4.6). Оскільки частка зв'язуючого в композиті зменшується, то,

відповідно, відбувається й збільшення питомого навантаження на зразок, що за спрощеною схемою прискорює його руйнування.

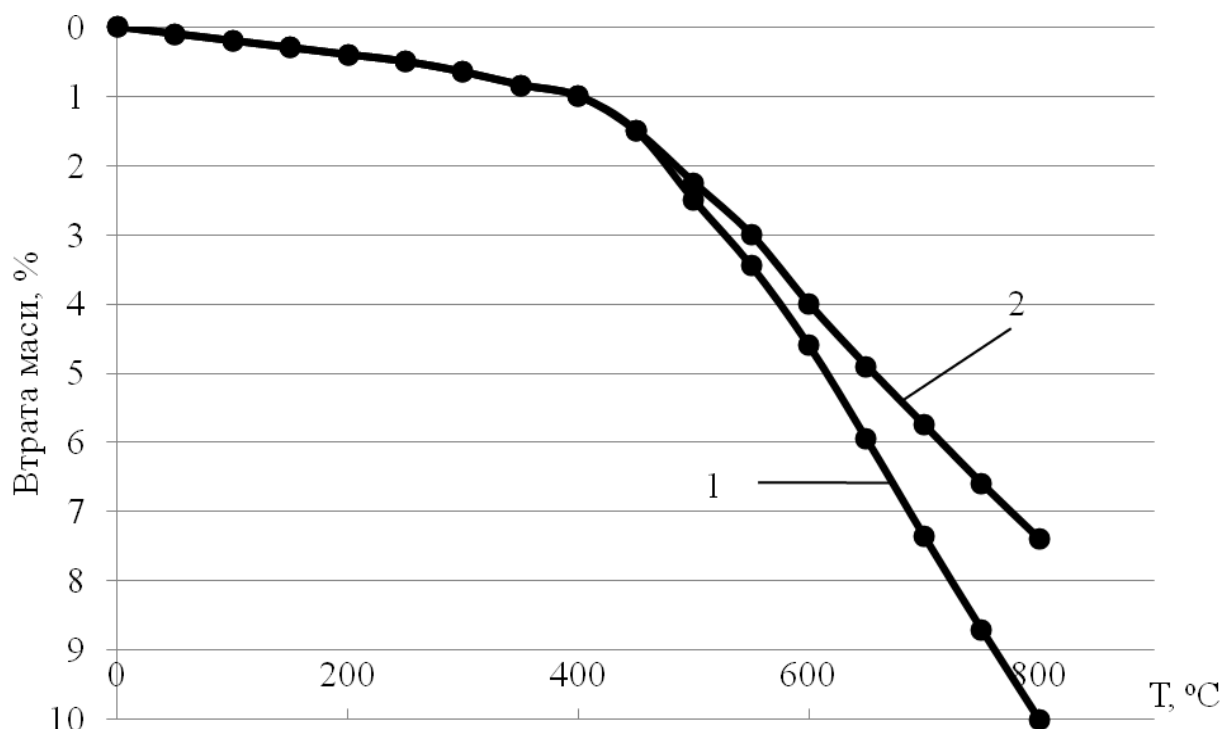


Рисунок 4.6. Залежність відносної втрати маси (по зв'язуючому) зразків склопластиків в умовах наростання температури по стандартному режиму пожежі. Зв'язуюче на основі: 1 – бромвмісної смоли; 2 – епоксидованого дінафтолу

Проведемо аналіз інформації, що дають криві залежності відносної втрати міцності від втрати маси зразків, що нагріваються при однакових умовах (рис. 4.7.).

Аналіз рис. 4.7 показує, що для представлених зв'язуючих характерний певний зв'язок між втратою маси й втратою міцності в процесі зростання температури. У даних випадках цей зв'язок описується ламаною лінією з одним перегином, що вказує на поведінку зв'язуючих у двох різних структурних формах. У первісній структурній формі для смол характерне різке падіння міцності при відносно малій втраті маси. Однак для склопластику на основі епоксидованого дінафтолу падіння міцності

відбувається не настільки стрімко, як для промислового аналогу. У другу стадію деструкції даний склопластик переходить, втративши близько 1% маси зв'язуючого й зберігши більше 50% первісної міцності, у порівнянні з 30% міцності, для склопластику на основі традиційного епоксифенольного зв'язуючого.

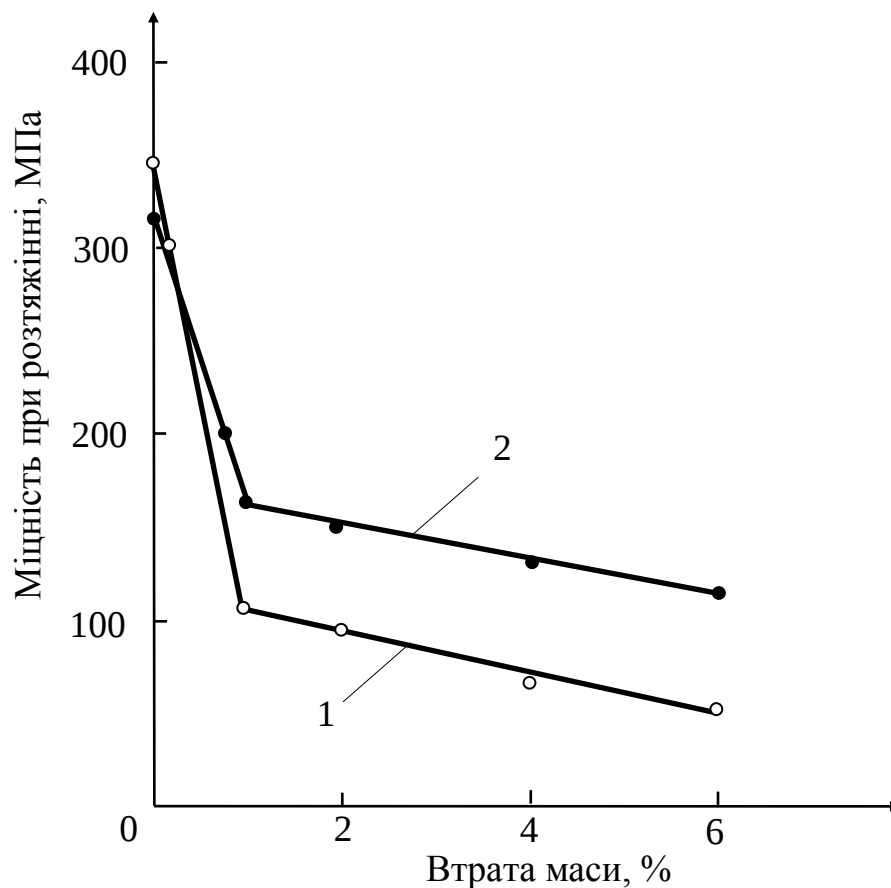


Рисунок 4.7. Залежність величини тривалої міцності від відносної втрати маси зразків склопластиків в умовах наростання температури по стандартному режиму пожежі. Зв'язуюче на основі: 1 – бромвмісної смоли; 2 – епоксидованого дінафтолу

При температурі, близької до 600°C склопластики на основі нафталенового похідного і традиційного зв'язуючого зберігають залишкову міцність на рівні 140 і 70 МПа відповідно, при сімбатних показниках залишкової маси. У цьому випадку можна припустити, що ступінь збереження залишкової міцності залежить від здатності матеріалу при деструкції до піролітичних перетворень з одночасним поверхневим

коксуванням [56]. При цьому основний вплив на втрату маси й стан матеріалу будуть мати саме піролітичні перетворення, які характеризуються двома конкуруючими процесами.

По-перше, це реакції розкладання з утворенням газоподібних або низькомолекулярних продуктів і, по-друге, реакції конденсації, що призводять до утворення полімерних речовин із підвищеним вмістом вуглецю. В умовах розвитку пожежі на початковій стадії, товщина звугленого (прококсуваного) шару не буде настільки значною. Тому його функція може бути зведена лише до «фільтрації» газоподібних речовин, що виходять з матеріалу. Візуальні дослідження показали, що зразки всіх випробуваних склопластиків після 15-хвилинного впливу у вогневій печі в поперечному перерізі не збільшилися в розмірах, тобто не мали внутрішніх повітряних порожнин. При цьому обвуглілий шар легко знімався алюмінієвим шпателем, що вказує на його характерну крихкість і достатню пористість для видалення з композита газоподібних продуктів піролізу.

Таким чином, у результаті вогневих випробувань склопластиків при початковому розтягуючому зусиллі встановлено, що при зниженні вихідного навантаження процес розміцнення уповільнюється, а вид руйнування переходить від крихкого розриву до розповзання зразка (рис. 4.7). Матеріал у нагрітій зоні розм'якшується й спостерігається його розшарування. В силу цього основне навантаження сприймає скляна арматура і полімерне зв'язуюче, у якому частково відбулися піролітичні перетворення. Однак, судячи з характеру розриву, зв'язуюче «залишається» у вискоеластичному стані. Дія навантаження на зв'язуюче в особливій мірі проявляється при випробуваннях композитів на стиск і вигин.

Вище розглянуто випадок руйнування композитних матеріалів при розтягуванні, однак для опису зміни механічних властивостей перевага має бути надана випробуванням на вигин, оскільки міцність при вигині для склопластиків представляється більш універсальною механічною характеристикою. Випробування на вигин є найбільш показовим для

склопластиків, тому що при такому виді навантаження в матеріалі одночасно діють напруги розтягування, стиснення й зсуву.

Зразки склопластиків зазнали вигину під дією постійного початкового навантаження, прикладеною на 30 секунд раніше початку нагріву. Вихідне навантаження при 20°C , що діє на робочу частину зразка, відповідає розрахунковому значенню – 0,85 від межі короточасної міцності при контрольних статичних випробуваннях.

Схема навантаження представлена на рис. 4.8. Розташування армуючих шарів композита перпендикулярно дії відкритого полум'я відповідає його традиційному впливу при пожежі на обгороджувальні, погонажні або несучі конструкційні елементи. Механічна міцність має більш високі значення в площині орієнтації армуючих елементів. При такому розташуванні волокон забезпечується також найменша теплопровідність усередині матеріалу.

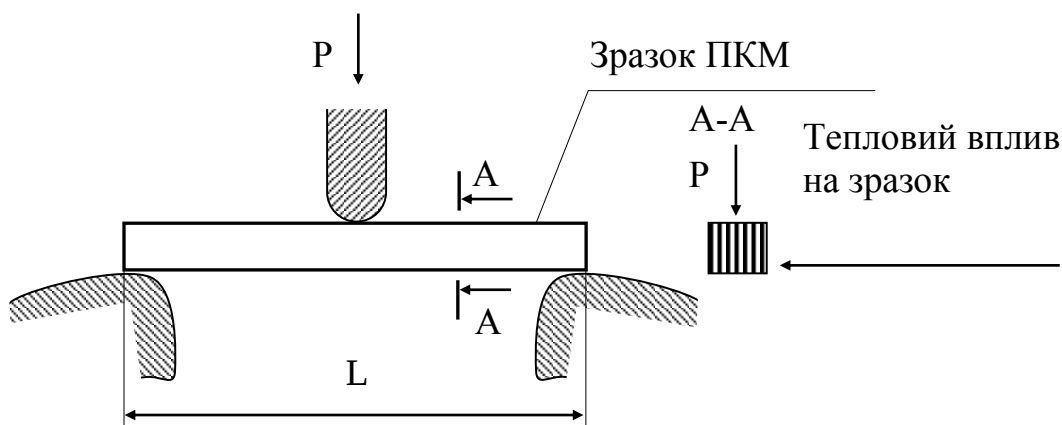


Рисунок 4.8. Схема навантаження випробуваних зразків

На рис. 4.9 представлена залежність довговічності зразків склопластику товщиною 5 і 10 мм від початкової постійної напруги при вигині в умовах наростання температури в режимі стандартної пожежі.

З порівняння залежностей на рис. 4.9 а та 4.9 б видно, що при випробуванні на вигин в умовах наростання температури при стандартній пожежі збільшення товщини зразка викликає деяке зниження їх

довговічності. Такого роду залежності визначаються підвищенням частки мікродфектів у композиті зі збільшенням його розміру [97]. Але, так як в переважній більшості конструкцій використовуються склопластики товщиною не більше 10 мм, то дослідження зразків більшої товщини не проводилося.

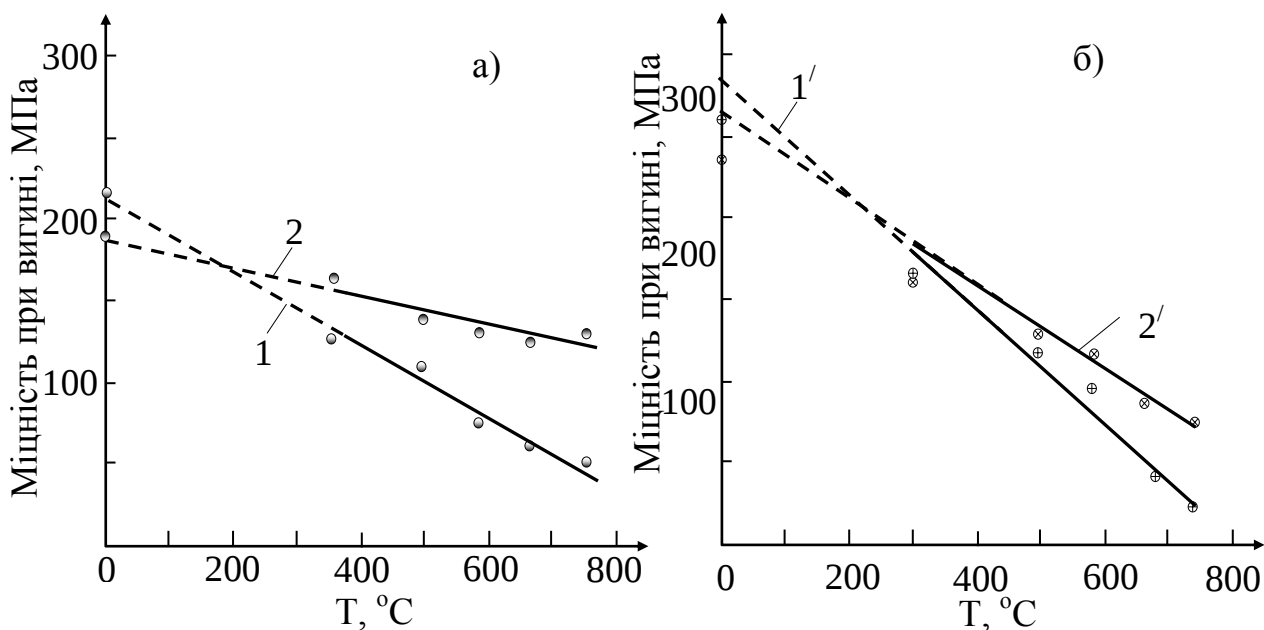


Рисунок 4.9. Залежність тривалої міцності склопластиків від початкової напруги при вигині в умовах наростання температури в режимі стандартної пожежі. Товщина зразка: а – 5 мм; б – 10 мм. Зразок на основі зв'язуючого: 1, 1' – бромвмісного; 2, 2' – нафталенвмісного

Відомо, що при випробуваннях полімерних і металевих матеріалів на тривалу міцність при розтягуванні й вигині в стаціонарних теплових умовах спостерігалася лінійна залежність між початковою напругою й логарифмом довговічності зразків [98]. При цьому на кожному рівні напруги розподіл логарифма довговічності діяв за нормальним законом.

Аналіз експериментальних даних (рис 4.9) відповідно до [99] у межах 1,5-15 хв. (350-750°C) дозволив їх провести апроксимацію та представити у вигляді лінійних залежностей $\tau = A - B\sigma_n$ (табл. 4.3).

Одним з можливих пояснень отриманої лінійної залежності є те, що навантаження за вищевказаною схемою сприймається, в основному, шарами склотканинного наповнювача, що однаково працюють на розтягування й стиснення [100]. Роль зв'язуючого при цьому зводиться до підкріплювальної дії. Зсувові зусилля в об'ємі нерівномірно прогрітого композита усереднюються, що й не дозволяє в умовах експерименту знайти характерні області (перегини) структурних змін матричного зв'язуючого.

Таблиця 4.3

Апроксимаційні залежності експериментальних даних при випробуваннях склопластиків на вигин

№	Функція прямої
σ_1	$\sigma_1 = -0,22 \cdot T + 209,1$
σ_2	$\sigma_2 = -0,096 \cdot T + 191,47$
σ'_1	$\sigma'_1 = -0,3530 \cdot T + 292,09$
σ'_2	$\sigma'_2 = -0,2723 \cdot T + 264,75$

Більш показовими для даного виду випробувань є отримані значення деформації шаруватих пластиків (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Показники деформації зразків склопластику при наростанні температури в режимі розвитку стандартної пожежі

Тривалість нагріву, хв.	Температура на поверхні зразка, °C	Значення прогину склопластику на основі зв'язуючого, мм:			
		бромвмісного		нафталенвмісного	
		b (товщина), мм		b (товщина), мм	
		5	10	5	10
1	2	3	4	5	6
вихідний	20	0,53	0,07	0,46	0,04

Продовження табл. 4.4

1	2	3	4	5	6
1	340-360	2,18	0,95	1,68	0,64
3	490-510	3,50	1,77	2,18	0,95
5	560-580	4,18	3,09	3,23	1,79
10	660-680	зразок зруйнувався	3,72	4,07	2,02
15	730-750	не випро- бувався	зразок зруйнувався	4,96	2,43
Граничний прогин (ДСТУ Б.В.1.1-4-98*)		5	2,5	5	2,5

Примітка. Виміри проводилися при дії згинального моменту на зразок $M=0,61 \text{ Н}\cdot\text{м}$.

Результати випробувань, зведені в табл. 4.4, свідчать про визначені закономірності:

- Для всіх випробуваних зразків зі зменшенням товщини при підвищенні температури прогресуючи підсилюється повзучість. Причому, максимальні значення повзучості зафіксовані на першій хвилині вогневих випробувань. Після чого значення деформації монотонно знижувалося до деякого постійного значення. Отже, початковий етап, при якому температура в зразку при нагріві має найбільш нестационарний розподіл по перетину, характеризується підвищеною швидкістю деформування. Після того, як по перетину зразка встановлюється постійний градієнт температур, швидкість деформації стабілізується.
- Найважливішими факторами, що впливають на характер руйнування зразків при вигині, є товщина й ступінь прогрівання матеріалу, а також співвідношення між поточними значеннями міцності шарів композита від напрямку дії навантаження – зони стиснення й розтягування

[101, 102]. Залежно від співвідношення опору деформації стислих шарів до міцності розтягнутих шарів, руйнування зразка може або супроводжуватися крихким розривом, або обмежуватися сильно розвиненими зсувами з боку стисненого шару. В останньому випадку визначення моменту руйнування пов'язане з певними експериментальними труднощами, оскільки зразок остаточно не руйнується, а починає деформуватися з великою швидкістю. При крихкому розриві, момент руйнування легко визначається експериментально з використанням традиційної мікрометричної техніки вимірів.

- Згідно з експериментальними даними (табл. 4.4), композит на основі бромвмісного зв'язуючого руйнується шляхом крихкого розриву. У той же час, для запропонованих зразків на основі епоксидованого дінафтолу руйнування обмежується сильно розвиненими зсувами з боку дії навантаження й факт руйнування не фіксується. Раніше авторами [103] повідомлялося, що склопластик при вигинаючому зусиллі з боку нагрівача проходить дві основні стадії руйнування. Першої (підготовчої) стадією є пружно-пластична деформація нормального стиснення на поверхні, що нагрівається. Другою стадією руйнування є втрата стійкості стислими шарами зразка, що характеризується виникненням зсувних складок. Тому у випадку, коли міцність розтягнутих шарів у момент втрати стійкості перевищує опір деформації стислих шарів, руйнування й обмежується тільки лише сильно розвиненими зсувами.
- Слід зазначити, що згідно з представленими експериментальними даними, межа вогнестійкості зразків склопластиків за ознакою досягнення граничних деформацій відповідає нетривалим тимчасовим інтервалам. Так, у випадку застосування склопластику на основі епоксифенольного зв'язуючого, модифікованого бромвмісним олігомером, часовий інтервал становить не більш п'яти хвилини. При використанні запропонованого зв'язуючого на основі епоксидованого

дінафтолу величина прогину випробуваного зразка склопластику не перевищує граничних значень після закінчення 15-хвилинного впливу у вогневій печі й досягнення температури на поверхні зразка в межах 490-510°C.

Наведені результати свідчать про те, що склопластики при наростанні температури на початковій стадії розвитку стандартної пожежі зберігають певний запас працездатності (міцності при підвищеній температурі) й можуть використовуватися в якості конструкційних матеріалів із припустимим рівнем прогрівання при екстремальних умовах. Більш високе значення показнику за ознакою збереження несучої здатності має склопластик на основі епоксидованого дінафтолу. Перевагу використання конструкційних систем на його основі слід відносити за ознакою сприйняття навантаження розтягування й стиснення. Залишкова міцність матеріалу при такого виду навантаженнях в рамках п'ятнадцяти хвилин розвитку стандартної пожежі зберігається на рівні не менш п'ятдесяти відсотків від вихідного значення.

Встановлено, що протягом процесу наростання температури в режимі стандартної пожежі зв'язуюче в об'ємі склопластику перетерплює структурні перетворення, переходячи у високоеластичний стан, і механічне руйнування композита можна розглядати з позицій погіршення адгезійного контакту між скловолокном і розм'якшеною полімерною матрицею [104]. Руйнування носить характер розповзання зразка при розтягуванні, розшарування в місці зсувних складок при стисненні або характеризується сильно розвиненим прогином при випробуваннях на вигин. У всіх випадках зв'язуюче внаслідок розм'якшення набуває пластичності і частково втрачає «цементувальні» властивості.

Можна виділити два фактори, які визначають ступінь збереження цих властивостей:

- ступінь прогрівання матеріалу, який кількісно характеризує частку розм'якшеного зв'язуючого;

- можливі піролітичні перетворення, які поряд з розм'якшенням зв'язуючого одночасно супроводжуються частковою деструкцією й реакціями поліконденсаційного ущільнення (хімічної зшивки) [61].

Тобто, для докладного з'ясування міцнісних властивостей композита необхідно детальніше зупинитися на вивченні прогрівання композита й оцінити при цьому основні механічні характеристики.

4.4. Несуча здатність склопластиків при однобічному нагріві

Під несучою здатністю зразка композита при нестационарному інтенсивному однобічному нагріві розуміється граничне навантаження, при якому відбувається його руйнування при заданих режимі й часу нагріву. Несуча здатність, що являє собою граничний стан між силовими й геометричними параметрами, максимальна в початковий момент часу й при нагріванні зразка протягом часу зменшується. Очевидно те, що несуча здатність буде визначатися не тільки величиною питомого теплового потоку й часом його впливу, але й вихідними розмірами перетину, зокрема, в напрямку просування теплового потоку.

За спрощеною схемою, несуча здатність елементів на основі кінетичного підходу полягає в послідовному обчисленні зміни міцності окремих шарів матеріалу конструкції залежно від часу впливу температурного режиму пожежі. У міру вичерпання ресурсу довговічності найбільш нагрітими шарами матеріалу враховується відповідне збільшення напруги від механічного навантаження на шари матеріалу, що не вичерпали свого ресурсу [105,106]. Тому межа міцності елемента досягається в момент часу впливу пожежі, коли несуча здатність конструкції стає рівною робочим навантаженням. Слід зазначити, що наведені вище відомості поширюються тільки на ті матеріали конструкцій, у яких при нагріві на початковій стадії пожежі не спостерігається фазових або структурних переходів. Втрата при

цьому так званої «цементувальної» здатності може бути обумовлена або процесами масопереносу, наприклад, видалення вологи, або відмінністю під дією температури при об'ємному розширенні в окремих складових матеріалу [107].

Тому найбільш повне уявлення про механічні характеристики зразка в кожний момент часу при наростанні температури можуть дати випробування, суворо фіксовані в часі й проведені з максимально припустимою при статичних випробуваннях армованих пластиків швидкістю деформування [108]. Застосовуючи високу швидкість деформування, фіксований час деформування й руйнування зразка можна звести до мінімуму й одержати значення несучої здатності, що найбільше точно відповідають її миттєвим значенням. У цьому випадку протягом часу, необхідного для деформування й руйнування зразка, можна зневажити зміною його геометрії й розмірів, а також зміною пружних постійних по перетину. Важливість останньої обставини викликана основною особливістю поведінки полімерних або композиційних матеріалів на їхній основі при руйнуванні. Так, при кімнатній температурі, а в більшій мірі при підвищеній, матеріал у процесі руйнування перетерплює структурні й фазові перетворення, а в такому випадку механічне руйнування можна розглядати як термічну деструкцію, активовану механічною напругою [109].

Випробування несучої здатності при однобічному нагріві проводилися на розривній машині Р-5, яка призначена для статичних випробувань пластмас за ДСТУ 1497-89. Машина обладнана електроприводом для регулювання швидкості розриву. При випробуваннях усіх досліджуваних зразків склопластику швидкість повзуна становила 100 мм/хв. (~1,6 мм/с.).

Зразки зі склотекстолітів на основі розглянутих зв'язуючих піддавали однобічному нагріванню шляхом безпосереднього пропускання електричного струму через поверхневий шар (рис. 4.10). Напруга на вуглестрічку подавалася через лабораторний автотрансформатор (ЛАТР-0,5). Останній

являв собою двошарову вуглестрічку ЛУ-2, яка попередньо була відформована разом з препрегом відповідного композита.

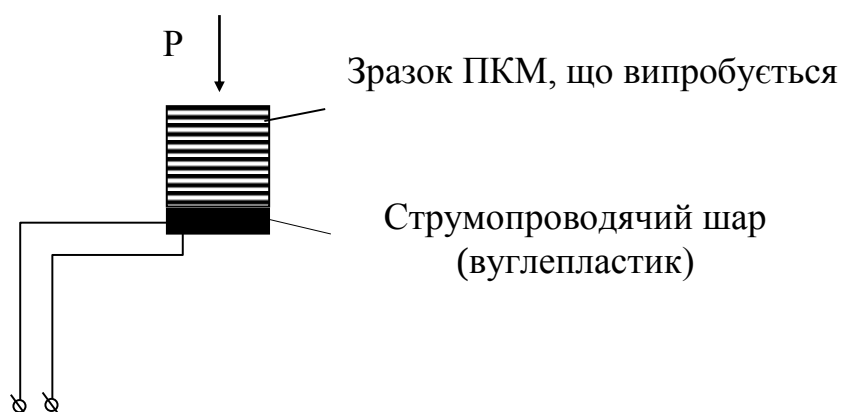


Рисунок 4.10. Схема прогрівання зразка ПКМ

Температурний розподіл у зразку визначався за допомогою термопар, установлених на поверхні, що нагрівається, на глибині досліджуваних шарів – на відстані 2,5, 5 і 7,5 мм від поверхні, що нагрівається, а також на зворотньому від нагрівання боці зразка. Термопара на поверхні, що нагрівається, яка зашпаровувалася між вуглестрічкою і безпосередньо склопластиком, була в процесі випробувань провідною, і за результатами її показань здійснювалася програма нагрівання.

Результати термометрування зразків зі склопластику (склотекстоліту) представлено на рис 4.11 а і 4.11 б.

Отримані дані про розподіл температури по глибині пластику вказують на збереження значного градієнту температур по зразку. Скориставшись цією особливістю, за умови, що ненагріті шари матеріалу зберігають початкову міцність і твердість навіть через 15 хвилин, можна дати кількісну оцінку величини залишкової міцності, виходячи з умов прогрівання зразка.

Для фіксації миттєвих значень несучої здатності зразка нагрівання й навантаження проводилися не одночасно, оскільки на процес теплового руйнування може впливати також і зовнішнє силове поле. Тому зразок нагрівався протягом фіксованого часу за програмою режиму пожежі, що

повільно розвивається. Після чого нагрівання відключали й починали навантаження через 1-3 с.

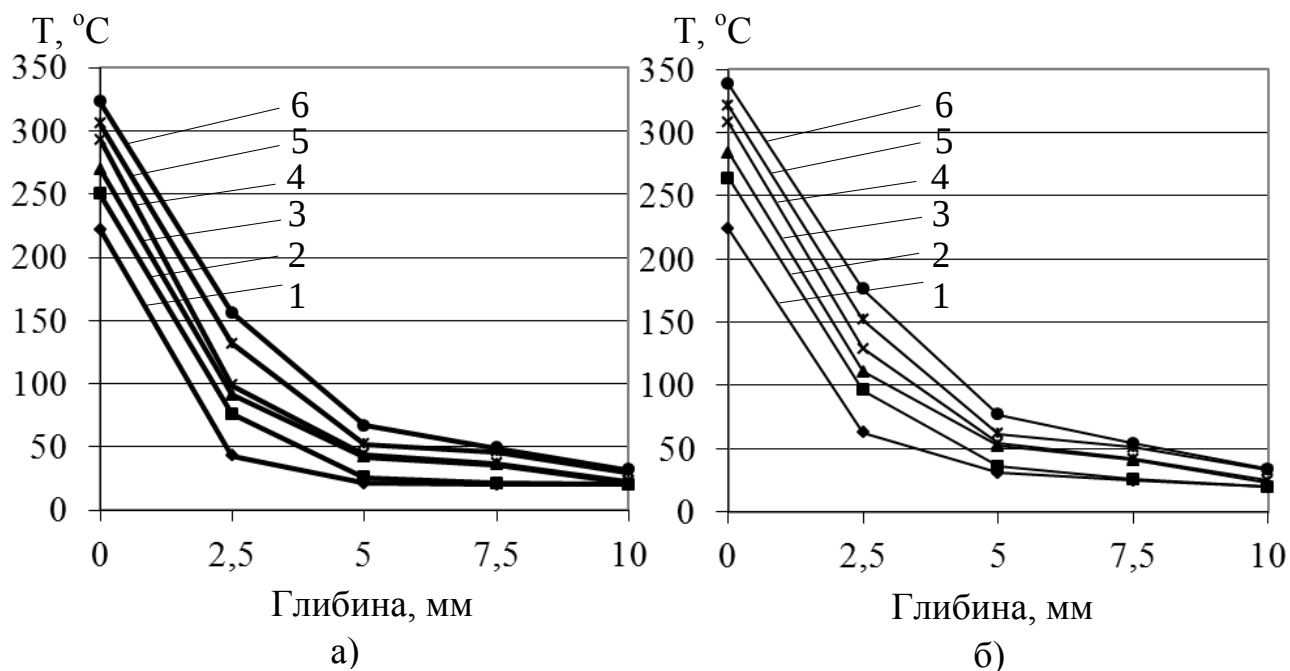


Рисунок 4.11. Розподіл температур у склопластику при нагріванні в режимі пожежі, що повільно розвивається, на основі: а) епоксидованого дінафтолу; б) бромвмісного зв'язуючого. Час нагріву: 1 – 3 хвилини; 2 – 5 хвилини; 3 – 7 хвилини; 4 – 10 хвилини; 5 – 12 хвилини; 6 – 15 хвилини

Порівняльна оцінка несучої здатності зразків із склопластику в умовах наростання температури при чистому вигині з достатньої для практики точністю може бути дана за допомогою методу, що використовує поняття «миттєвий рівномірний перетин» [110, 111]. У ньому допускається припущення про лінійний розподіл нормальних напруг по перетину зразка.

Сутність даного припущення виражається в наступному. Вважається, що зразок випробуваного пластику в умовах однобічного нагрівання має таку ж міцність при вигині в будь-який момент часу, як і фіктивний зразок з незмінними міцнісними властивостями по перетину, але зі змінною висотою h_n перетину. Причому висота h_n фіктивного зразка змінюється таким чином, що його несуча здатність у будь-який момент часу залишається рівною несучій здатності випробуваного зразка склопластику. По суті, несучий

перетин реального зразка замінюється рівномірним перетином із властивостями вихідного матеріалу. Основна властивість миттєвого рівномірного перетину – межа міцності при статичному вигині σ_0 – залишається постійною [112].

Отримуючи за експериментальними даними значення руйнуючого вигинального моменту й приймаючи $\sigma_0 = \text{const}$, можна визначити миттєве значення моменту опору рівномірного перетину в будь-який момент часу для застосовуваного в експерименті режиму нагрівання:

$$W = \frac{M_{\text{виг}}}{\sigma_0} \quad (4.5)$$

При постійній ширині випробуваного зразка ($b = \text{const}$) можна визначити висоту $h_{\text{п}}$ рівномірного перетину прямокутної форми:

$$h_{\text{п}} = \sqrt{\frac{6W}{b}} = \sqrt{\frac{6M_{\text{виг}}}{b\sigma_0}} \quad (4.6)$$

Більш наочною характеристикою зниження несучої здатності зразка є «втрата розміру» $\delta_{\text{в.р.}}$, що представляє собою різницю між первісною висотою перетину h_0 й миттєвою висотою рівномірного перетину $h_{\text{п}}$:

$$\delta_{\text{в.р.}} = h_0 - h_{\text{п}} \quad (4.7)$$

На основі отриманих експериментальних даних та відповідних розрахунків були побудовані залежності величини втрати розміру зразка від часу дії нагрівання в режимі пожежі, що повільно розвивається. Падіння несучої здатності пов'язане із зменшенням зони неуразеного матеріалу й з необоротністю ефектів безпосереднього теплового впливу, що знижує механічні властивості й руйнує пластик. Виходячи із представлених даних (рис. 4.12), можна зробити висновок, що армовані системи на основі

запропонованого епоксинафталенового зв'язуючого проявляють помітну схильність до збереження несучої здатності в порівнянні з композитом на основі бромвмісного зв'язуючого. Оскільки зони прогрівання по глибині досліджуваних склопластиків практично збігаються, є підстави вважати, що ефективні пружні постійні в зонах звуглення, піролізу й розм'якшення для зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу повинні бути вище в порівнянні з полімерним зв'язуючим на основі бромвмісного олігомеру.

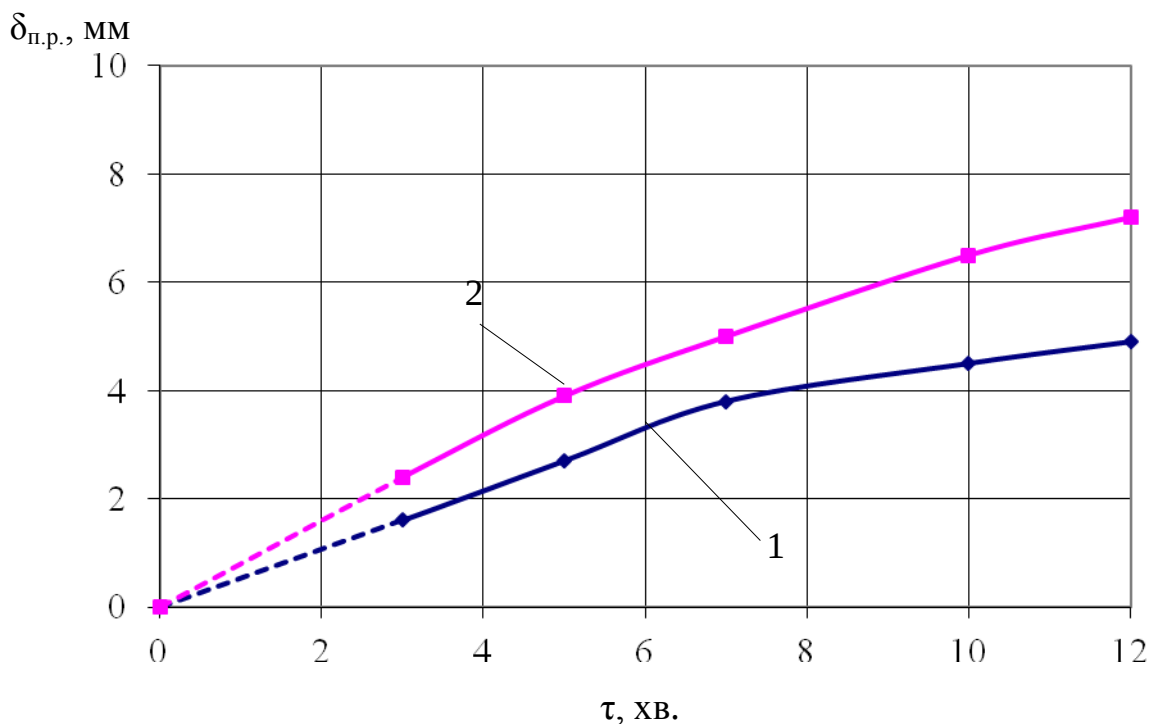


Рисунок 4.12. Залежність величини втрати розміру ($\delta_{в.р.}$) для зразка склопластику від часу нагрівання в режимі пожежі, що повільно розвивається. Зв'язуюче на основі: 1 – епоксидованого дінафтолу; 2 – бромвмісного олігомеру

Втрата розміру й глибина термолізу склопластику як величини одного порядку відбивають сутність різних процесів і по абсолютній величині різні. Так, величина втрати розміру, визначена й розрахована по наведеній вище методиці, враховує зміну не тільки міцнісних властивостей як переродженого (частково прококсированого), так і непереродженого матеріалу, а й наявність

термічних напруг і внутрішнього тиску газоподібних продуктів піролізу органічного зв'язуючого пластику [113].

Окрім величини втрати розміру, інформативним для оцінки несучої здатності конструкцій із склопластиків є показники деформації та деформативності матеріалу, які можна оцінити за наведеною нижче методикою.

Для зразків з одного матеріалу, але різної форми при однакових умовах зовнішнього силового впливу існує залежність [112]:

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{E J_1}{E J_2} \quad (4.8)$$

де f_1 і f_2 – прогини різних (по розмірах) зразків; J_1 і J_2 – моменти інерції даних зразків; E – модуль пружності матеріалу.

Для призматичного зразка прямокутного перетину

$$J_0 = \frac{b h_0^3}{12} \quad (4.9)$$

де b – ширина перетину випробуваного зразка; h_0 – висота перетину випробуваного зразка.

Перед випробуваннями зразок склопластику має твердість $E_0 J_0$ й прогин у момент руйнування f_0 . При однобічному поверхневому нагріві твердість зразка зменшується, а прогин збільшується. В будь-який момент нагріву фактичний перетин зразка, що включає зону неураженого матеріалу, зону піролізу (вихідного матеріалу нагрітого вище температури скловання зв'язуючого), а також звуглений (прококований) шар, має твердість, що дорівнює твердості зразка з вихідними значеннями модуля пружності E_0 , але з висотою $h_{ж}$, відмінною від величини h_0 [112].

При постійній ширині зразка b твердість при $E_o = \text{const}$ буде характеризувати миттєве значення висоти $h_{ж}$, що визначає миттєвий рівножорсткий перетин. Таким чином, для будь-якого моменту нагрівання з експериментальної залежності (рис. 4.13) можна визначити величину прогину f . Миттєвий рівножорсткий перетин характеризує величину:

$$J_o = \frac{b h_{ж}^3}{12}. \quad (4.10)$$

Тому вираз запишемо у вигляді:

$$\frac{f_o}{f} = \frac{E_o J}{E_o J_o}. \quad (4.11)$$

Звідси

$$\frac{f_o}{f} = \frac{h_{ж}^3}{h_o^3}. \quad (4.12)$$

де $h_{ж}$ – величина, що визначає миттєвий рівножорсткий перетин.

Більш наочною характеристикою падіння твердості зразка є величина «втрати твердості» $\delta_{п.ж}$, що представляє собою різницю між первісною висотою перетину h_o й миттєвою висотою рівножорсткого перетину $h_{ж}$:

$$\delta_{п.ж} = h_o - h_{ж} \quad (4.13)$$

Рис. 4.13 ілюструє загальні закономірності в зміні деформативності зразків шаруватих пластиків на основі досліджуваних зв'язуючих. Деформативність у цьому випадку визначали за величиною прогину зразка на ділянці чистого вигину при наростанні температури в режимі пожежі, що повільно розвивається. Порівняльний аналіз отриманих кривих указує на інтенсивне розм'якшення зв'язуючого на основі бромвмісного олігомеру. Видно, що прогин f , який характеризує деформативність матеріалу, під дією

високошвидкісного навантаження, починає швидко зростати на п'ятій хвилині вогневих випробувань.

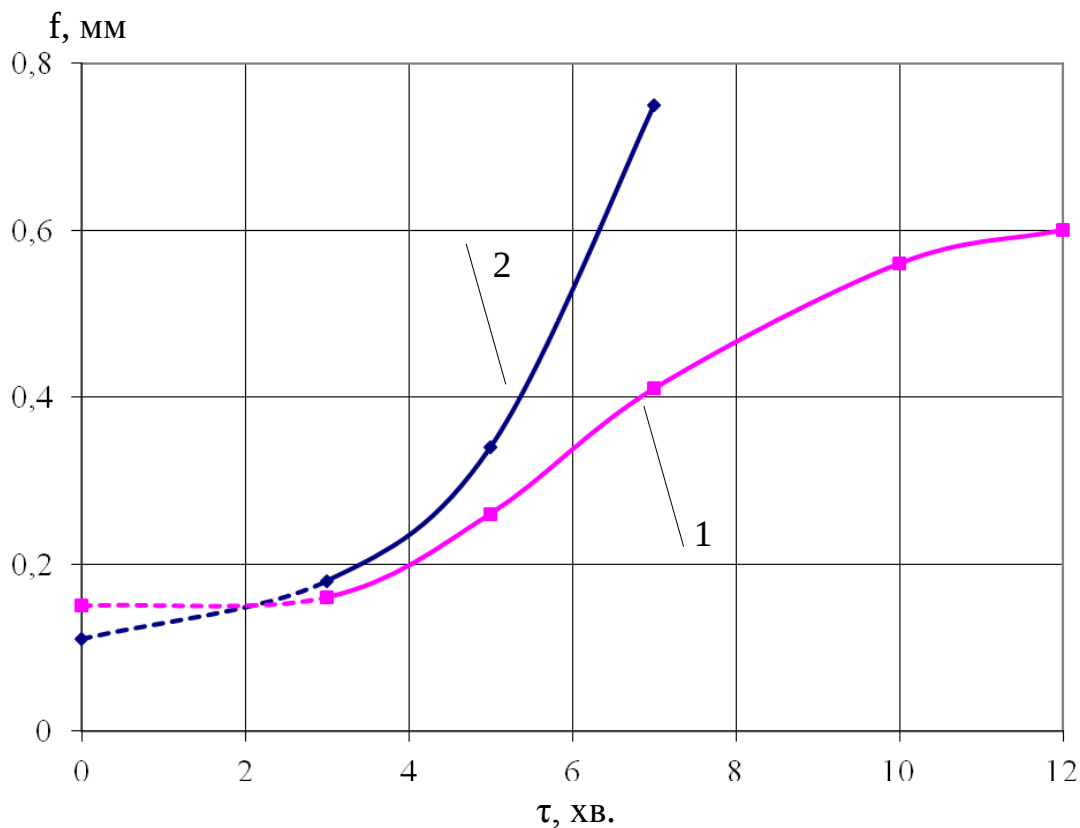


Рисунок 4.13. Залежність деформативності від часу нагріву в режимі пожежі, що повільно розвивається. Зв'язуюче на основі: 1 – епоксидованого дінафтолу; 2 – бромвмісного олігомеру

У той же час, для композита на основі епоксидованого дінафтолу на рис. 4.13 і рис. 4.14 спостерігаються аналогічні залежності величини втрати розміру й деформативності від часу розвитку пожежі.

Величина $\delta_{п.ж}$ має розмірність довжини, тому правильно називати її не «втрата твердості», а «втрата розміру, що визначає твердість». Оскільки термін «втрата розміру» вживається для характеристики міцнісних властивостей, скористаємося терміном «втрата твердості» для більш повного відбиття сутності зміни деформативних властивостей склопластиків.

На основі відповідних розрахунків були побудовані залежності «втрати твердості» зразків досліджуваних склопластиків від часу нагріву зразка в режимі пожежі, що повільно розвивається (рис. 4.14).

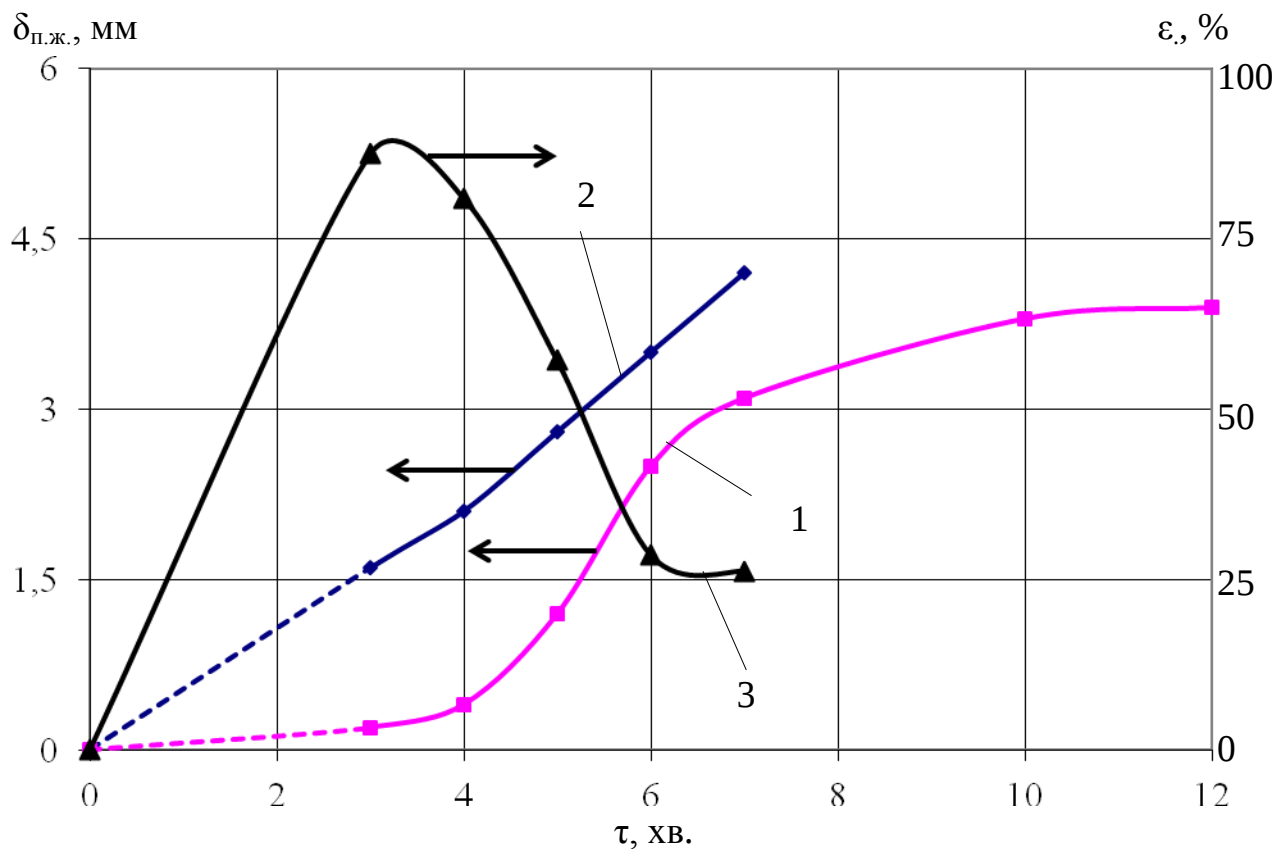


Рисунок 4.14. Залежність втрати жорсткості зразка склопластику від часу нагріву в режимі пожежі, що повільно розвивається. Зв'язуюче на основі: 1 – епоксидованого дінафтолу; 2 – бромвмісного олігомеру; 3 – відносна втрата жорсткості

Як показують криві рис. 4.14, в умовах однобічного поверхневого нагрівання для досліджуваних склопластиків характерний спад несучої здатності при вигині. Причому для склопластику на основі бромвмісного зв'язуючого зниження несучої здатності проявляється більшою мірою.

Таким чином, картина руйнування склопластику в умовах інтенсивного однобічного нагріву суттєво не відрізняється від тієї, яка спостерігається при вивченні довговічності при стандартних вогневих випробуваннях. У цілому, при інтенсивному нагріві форсуються процеси теплового руйнування

склопластиків. Головним чином, це відбувається завдяки розм'якшенню зв'язуючого, його деполімерізації й можливого проходження піролітичних перетворень. Дослідження показали, що застосування зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу приводить до підвищення несучої здатності композита на початкових стадіях розвитку пожежі. Одним з можливих варіантів інтерпретації отриманих результатів може бути здатність зв'язуючого до інтенсивних піролітичних перетворень в умовах розвитку пожеж з утворенням прококованої зони в матеріалі. Оскільки кокс може займати більшу частину піролізованого зразка й, природно, мати достатню міцність, закономірності його утворення становлять інтерес при аналізі причин збереження несучої здатності композитів при їхньому нагріванні в умовах розвитку пожежі.

4.5. Висновки

1. У режимі наростання температури при стандартній й альтернативній (що повільно розвивається) пожежі, а також у режимі лінійного нагріву за даними динамічних механічних випробувань визначені в'язкопружні характеристики досліджуваних композитів, знайдені області структурних переходів і термічних перетворень, що дозволяє оцінити швидкість і ступінь зуглення матеріалу під впливом температури.

2. Встановлено, що з підвищенням швидкості нагрівання основні зміни в спектрах релаксації спостерігаються у високотемпературній області склоподібного переходу й пов'язані з переміщенням мультиплетного α_2 -піка в область підвищених температур. Зіставлення характеристичних часів релаксації α_2 -піка свідчить про утворення термолізованого зв'язуючого на основі епоксидованого дінафтолу з підвищеною щільністю зшивки. Також, виходячи із цих даних, показано, що область вискоеластичного стану звужена з проміжку в 150-600 °C до 150-300 °C, що свідчить про можливість збереження несучої здатності конструкції із склопластику під час пожежі.

3. Для визначення міцнісних характеристик склопластиків на основі епоксидованого дінафтолу за результатами експериментальних досліджень розроблено регресійну модель залежності міцності на вигин склопластика від параметрів формування, знайдено екстремум функції в точці $\sigma_{\max}|_{P=0,3835 \text{ МПа}; T=140,8^{\circ}\text{C}}=318,6 \text{ МПа}$. Встановлено, що значення $\Delta\sigma$, яке характеризує різницю між експериментальними значеннями та значеннями відповідно до регресійної моделі, не перевищує 9 МПа або 2,8%.

4. При проведенні експериментальних досліджень склопластику, відформованого при оптимальних умовах на міцність при різних видах навантаження в режимі пожежі встановлено, що склопластик на основі запропонованого зв'язуючого в п'ятнадцятихвилинному інтервалі зберігає до 40% міцності при 10-15% для промислового аналогу.

5. Встановлено, що протягом процесу наростання температури в режимі стандартної пожежі в зв'язуючому в об'ємі склопластику відбуваються структурні перетворення, воно переходить у вискоеластичний стан і механічне руйнування композита можна розглядати з позицій погіршення адгезійного контакту між скловолокном і розм'якшеною полімерною матрицею. Руйнування носить характер розповзання зразка при розтягуванні або характеризується сильно розвиненим прогином при випробуваннях на вигин. За ознакою збереження тривалої міцності в умовах розвитку пожежі склопластик на основі запропонованого зв'язуючого перевищує промисловий аналог на 35-40%.

6. За ознакою пошарового прогрівання композитів у режимі пожежі, що повільно розвивається, розраховані величини втрати розміру, деформативності й жорсткості, по яких побудовані часові залежності. Показано, що склопластик на основі епоксидованого дінафтолу, який містить сполучені ароматичні фрагменти, в умовах нестационарного одностороннього нагрівання в порівнянні із промисловим аналогом характеризується мінімальним спадом поточної міцності.

РОЗДІЛ 5 ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ФОРМУВАННЯ ТА ПОРІВНЯННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СКЛОПЛАСТИКІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДОВАНИХ ДІНАФТОЛІВ ТА ПРОМИСЛОВИХ АНАЛОГІВ

У розділах 3 та 4 за результатами проведених експериментальних досліджень отримані математичні моделі міцності при вигині, кисневого індексу та температури спалахування від параметрів формування.

Слід відзначити, що, залежно від призначення виробу зі склопластику, до нього будуть висуватися ті чи інші вимоги, наприклад, підвищені показники по міцності, чи підвищені характеристики за показниками пожежної безпеки. В результаті цього параметри формування буде визначати виробник чи замовник, залежно від поставлених пріоритетів. У зв'язку з цим, слід дослідити отримані математичні моделі, сформулювати комплексний показник, який буде відображати всі три вихідні параметри та дозволить отримувати оптимальні параметри формування.

5.1. Аналіз математичних моделей залежності температури спалахування, кисневого індексу та міцності від параметрів формування

Отримані математичні моделі (3.14), (3.17) та (4.3) мають різний діапазон зміни вихідного параметру та різні одиниці виміру. З метою приведення до єдиного вигляду та можливості проведення порівнянь, приведемо значення σ , T , KI в вищезгаданих моделях у нормованому вигляді. Для цього моделі (3.14), (3.17) та (4.3) розділимо на максимальне значення σ , T , KI в заданому діапазоні P та T відповідно

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\sigma_{\max}}; KI^* = \frac{KI}{KI_{\max}}; T^* = \frac{T_{\text{сн.}}}{T_{\text{сн. max}}}. \quad (5.1)$$

На рис. 5.1 наведено відносні значення міцності при вигині, кисневого індексу, температури спалахування σ^* , T^* , KI^* .

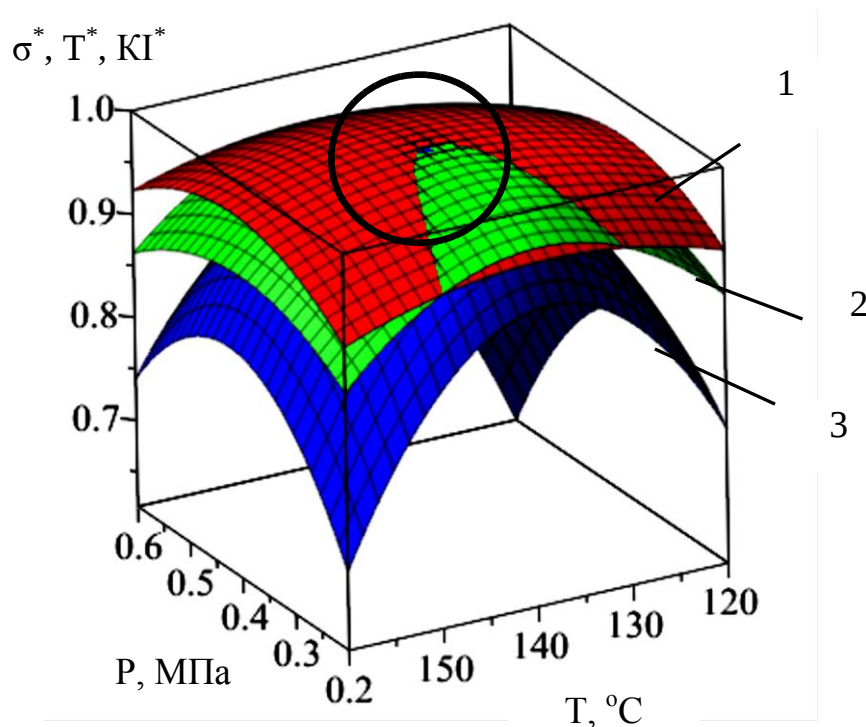


Рисунок 5.1. Залежності відносного значення міцності при вигині, кисневого індексу, температури спалахування від параметрів формування: 1 – міцність на вигин; 2 – кисневий індекс; 3 – температура спалахування

Аналіз рис. 5.1 показує, що значення σ^* , T^* та KI^* мають різну швидкість зменшення при віддаленні від точки максимуму. Слід відзначити, що міцність на вигин найменш залежить від параметрів формування, так як в заданому діапазоні P та T втрачає не більше 10% від максимального значення, в той час, як показники пожежної небезпеки можуть зменшуватися до 40%.

5.2.1. Обґрунтування критерію оптимізації та діапазону вагових коефіцієнтів

Кінцевою метою задачі вибору параметрів формування являється визначення оптимального розв'язку, який врахує як показники міцності, так і показники пожежної безпеки, тобто

$$\max_{\substack{P \in [P_{\min}, P_{\max}], \\ T \in [T_{\min}, T_{\max}]}} \{ \sigma^*(P, T), KI^*(P, T), T_{\text{воспл}}^*(P, T) \} \quad (5.2)$$

Модель, що описує множину допустимих розв'язань, є об'єктивною, але оцінка якості розв'язань проводиться за багатьма критеріями. Щоб вибрати найкращий результат, потрібно знайти компроміс між оцінками за різними критеріями, тобто необхідна додаткова інформація. Такою інформацією служать ваги критеріїв, які показують їх важливість. Найбільш поширеним методом розв'язування багатокритеріальних задач є метод згортання векторного критерію, суть якого полягає у побудові скалярної функції, яка є узагальненим критерієм відносно векторного критерію та вектора ваг і багатокритеріальний вибір зводиться до розв'язання однокритеріальної задачі оптимізації [114].

В якості узагальнених критеріїв можуть бути використані відомі згортання, такі як: мультиплікативне, адитивне та середньоступеневе [115].

Найбільш поширеною є адитивне згортання. Окрім того, воно дозволяє досліджувати параметри в широкому діапазоні вагових коефіцієнтів.

Вважаючи, що виробник може забажати отримувати досить різні характеристики матеріалу, прийmemo, що кожен з вагових коефіцієнтів α_{KI} , α_T та α_σ може знаходитись у діапазоні від 0 до 1 та в сумі дорівнювати одиниці, тобто

$$\alpha_{KI} + \alpha_T + \alpha_\sigma = 1, \quad \alpha_{KI} \in [0;1], \quad \alpha_T \in [0;1], \quad \alpha_\sigma \in [0;1] \quad (5.3)$$

5.2.2. Оптимізація параметрів формування композиційного матеріалу на основі епоксидованого дінафтолу із зниженими ППН за критерієм максимуму $A(P, T)$

З метою визначення параметрів формування, з урахуванням одночасно і показників пожежної небезпеки і міцності матеріалу [116 – 133], запропоновано провести оптимізацію параметрів формування за критерієм максимуму наступної функції (адитивна функція):

$$A(P, T) = \alpha_{KI} \cdot \frac{KI(P, T)}{KI_{\max}} + \alpha_T \cdot \frac{T_{\text{сп.}}(P, T)}{T_{\text{сп. max}}} + \alpha_{\sigma} \cdot \frac{\sigma(P, T)}{\sigma_{\max}}. \quad (5.4)$$

На рис. 5.2 наведені залежності $A(P, T)$ при різних значеннях коефіцієнтів.

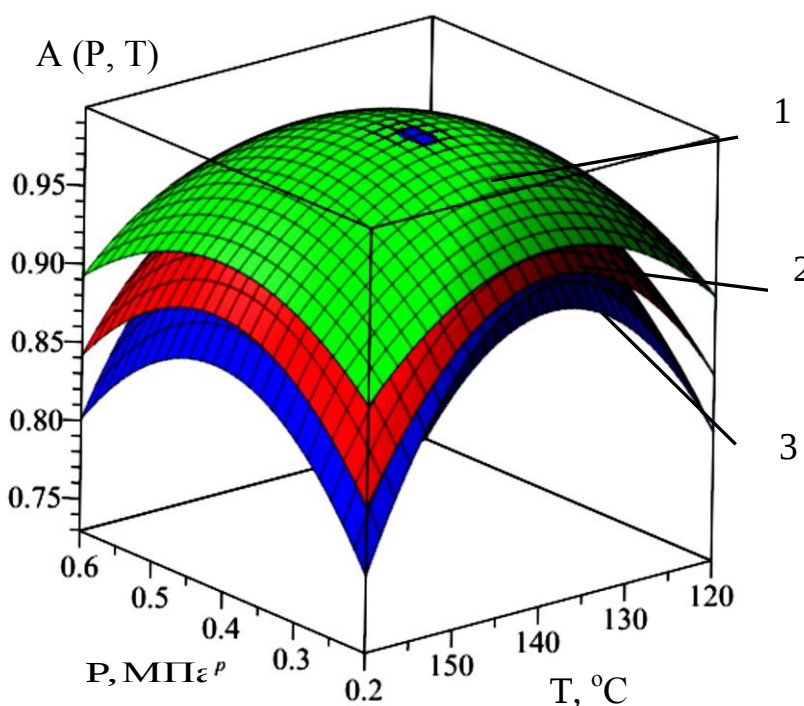


Рисунок 5.2. Залежність $A(P, T)$ при різних значеннях α_i :

1 – $\alpha_{KI} = 1/3$; $\alpha_{\sigma} = 1/3$; 2 – $\alpha_{KI} = 1/2$; $\alpha_T = 1/2$; 3 – $\alpha_{KI} = 1/2$; $\alpha_{\sigma} = 1/2$

Аналіз рисунку показує, що при варіюванні значень вагових коефіцієнтів $A_{msx}(P,T)$ відхиляється не більше ніж на 1,17%.

З метою визначення впливу вагових коефіцієнтів на максимальне значення $A(P,T)$ у всьому діапазоні формування визначено $A_{max}(P,T)$.

На рис. 5.3 наведено залежність максимального значення A_{max} в діапазоні формування від вагових коефіцієнтів α_{KI} та α_σ при умові, що $\alpha_K + \alpha_T + \alpha_\sigma = 1$ [17].

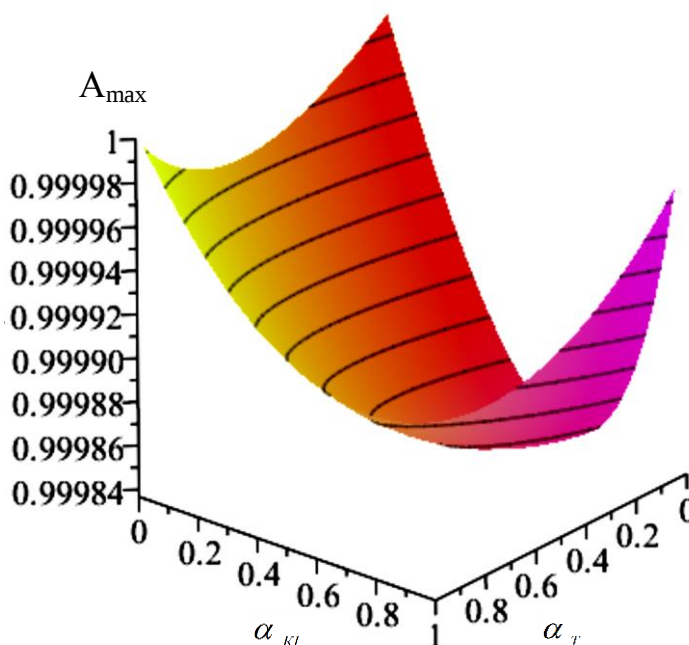


Рисунок 5.3. Залежність максимального значення $A_{max}(P,T)$ від вагових коефіцієнтів α_{KI} та α_σ

Аналіз рис. 5.3 показує, що величина $A_{max}(P,T)$ у всьому діапазоні існування α_{KI} , α_T та α_σ відрізняється не більше ніж на 0,017 %. Таким чином, можна стверджувати про інваріантність величини $A_{max}(P,T)$ до значень вагових коефіцієнтів, що, в свою чергу, дозволяє визначити оптимальні параметри формування $P=0,3885$ МПа; $T=140,4$ °С.

5.3. Порівняння пожежонебезпечних характеристик склопластиків на основі епоксидованого дінафтолу та промислових аналогів

Для порівняння показників пожежної небезпеки [123, 130, 134 – 139] були обрані промислові модифіковані вогнестійкі склопластики на основі зв'язуючих: УП-645, ФПР-520, бромвмісне зв'язуюче, ЕД-20+ФОМ-2.

Порівняння отриманих результатів виконувалось за наступними характеристиками: кисневий індекс склопластиків, масова швидкість вигорання, лінійна швидкість поширення полум'я поверхнею, температура спалахування (рис. 5.4-5.6).

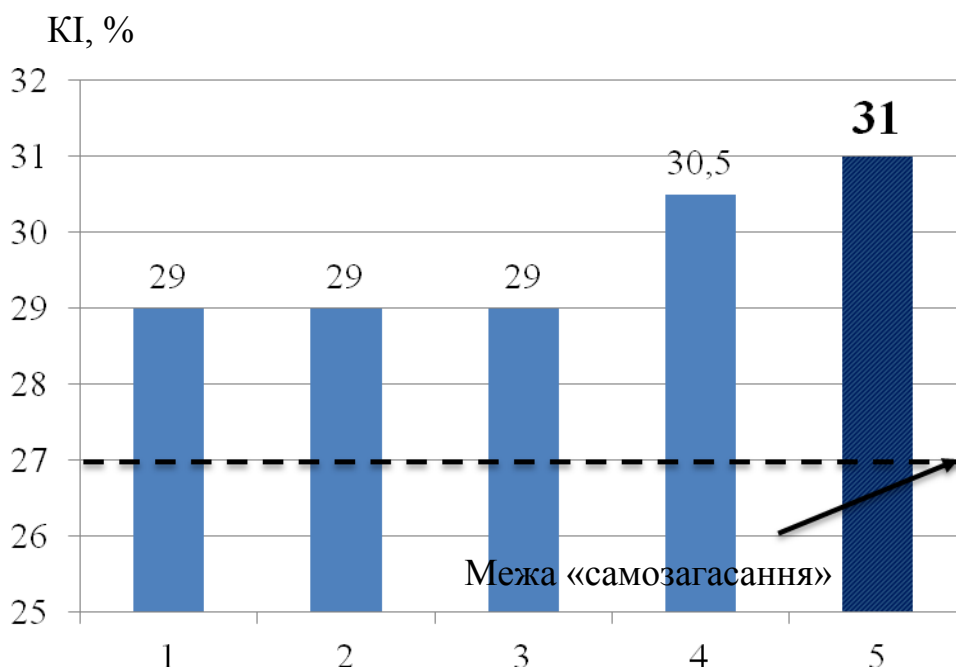


Рисунок 5.4. Залежність кисневого індексу склопластиків на основі зв'язуючих: 1 – УП-645; 2 – ФПР-520; 3 – бромвмісного; 4 - ЕД-20+ФОМ-2; 5 – нафталенвмісного

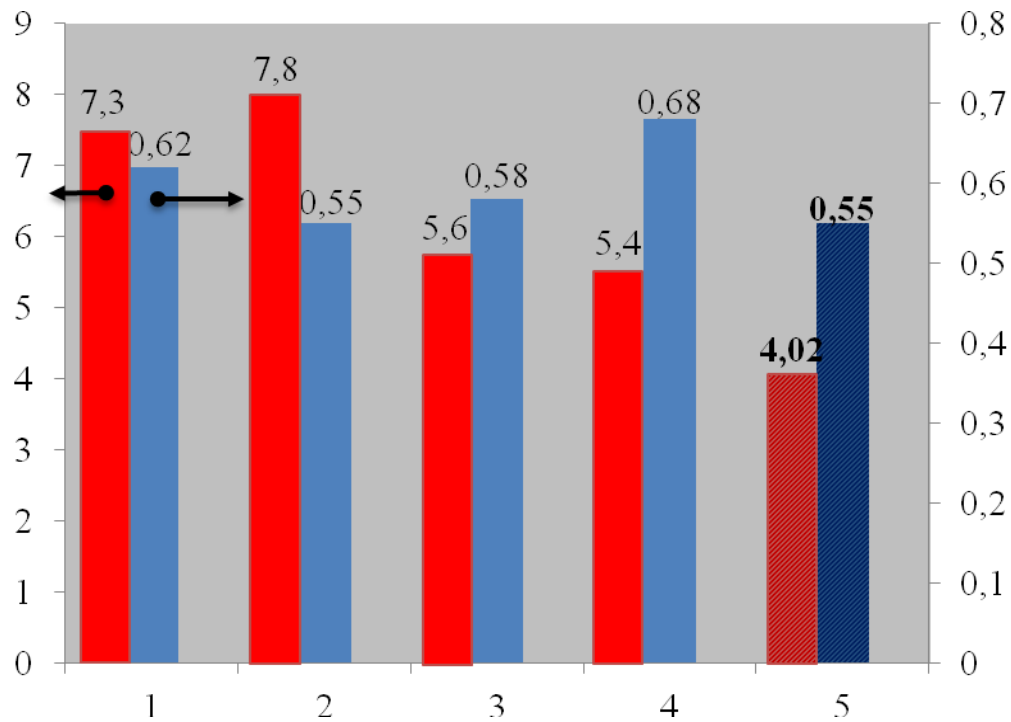


Рисунок 5.5. Залежність значень масової швидкості вигорання і лінійної швидкості поширення полум'я для склопластиків на основі зв'язуючих: 1 – УП-645; 2 – ФПР-520; 3 – бромвмісного; 4 – ЕД-20+ФОМ-2; 5 – нафталенвмісного

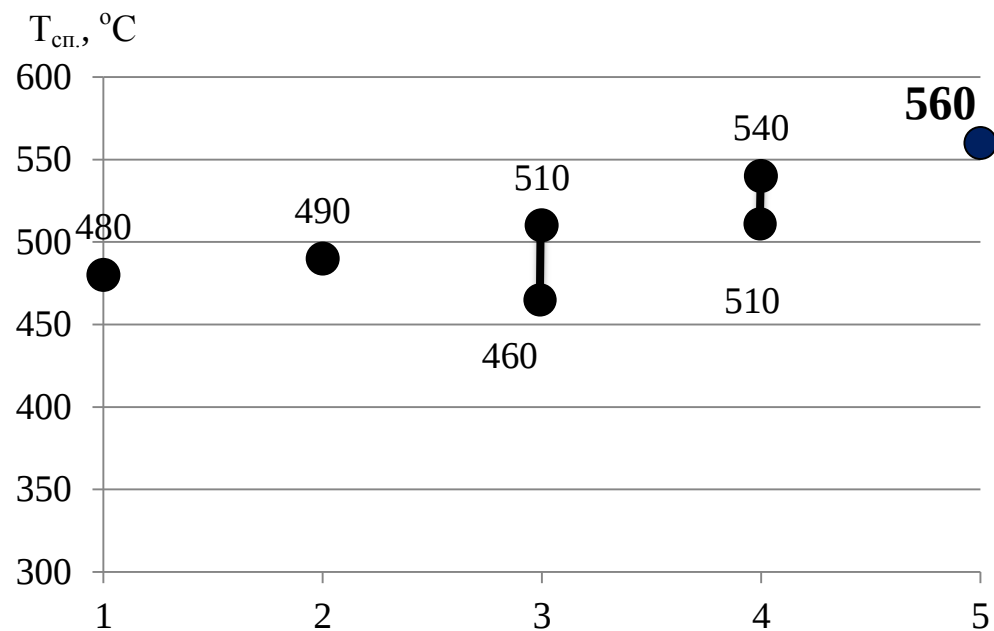


Рисунок 5.6. Залежність значень температури спалахування для склопластиків на основі зв'язуючих: 1 – УП-645; 2 – ФПР-520; 3 – бромвмісного; 4 – ЕД-20+ФОМ-2; 5 – нафталенвмісного

Аналіз рис. 5.4-5.6 дозволив встановити, що за кожним з показників склопластикова система на основі запропонованого зв'язуючого має переваги. Їх значення зведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Порівняння показників пожежної небезпеки отриманих склопластиків з промисловими аналогами

№	Показник пожежної небезпеки	Відносна різниця показників пожежної небезпеки, %	
		min	max
1	Кисневий індекс (KI), %	1,6	6,5
2	Лінійна швидкість розповсюдження полум'я ($V_{р.п.} \cdot 102$), м/с	0	19,1
3	Масова швидкість вигорання ($\dot{m}$), кг/(м ² ·с)	25,6	48,5
4	Температура спалахування (Тсп.), °С	3,5	14,3
5	Коксоутворення, %	0	31,8

Табл. 5.1 показує, що запропоновані для використання склопластики на основі епоксидованих дінафтолів при оптимальних значеннях Р і Т мають перевагу в значеннях ППН в межах 0-48,5 %.

5.4. Рекомендації щодо формування склопластиків на основі епоксидованого дінафтолу

1. Для формування склопластикових систем використовувати зв'язуюче на основі 4, 4 '- дігліциділовий ефір - 1, 1 '- дінафтолу.

2. Формування, залежно від необхідних максимальних значень показників пожежної небезпеки та міцнісних характеристик, проводити за наступних значень температури (Т) та тиску (Р):

- максимальних значень температури спалахування ($T_{сп}$):
 $P=0,4013$ МПа; $T=140,3$ °С;
- максимальних значень кисневого індексу (КІ): $P=0,3806$ МПа;
 $T=140,1$ °С;
- максимальних значень міцності на вигин ($\sigma_{виг}$): $P=0,3835$ МПа;
 $T=140,8$ °С.

3. Для отримання виробу із склопластику зі збалансованими значеннями $T_{сп}$, КІ та $\sigma_{виг}$ формування проводити з наступними значеннями вихідних параметрів: $P=0,3885$ МПа; $T=140,4$ °С.

4. Для досягнення межі вогнестійкості за ознакою збереження несучої здатності в межах 15 хвилин експлуатацію конструкцій із склопластику на основі епоксидованого дінафтолу проводити при навантаженні 85 МПа.

5.5. Висновки

1. Обґрунтовано критерій оптимізації, а саме $A(P, T)$, що являється комплексним показником, який відображає як показники міцності, так і показники пожежної небезпеки.

2. Обґрунтовано діапазони вагових коефіцієнтів та обрано згортання для визначення оптимальних значень параметрів формування.

3. Встановлено, що величина A_{max} в усьому діапазоні існування α_{KI} , α_T та α_σ відрізняється не більше, ніж на 0,017 %, на основі чого можна стверджувати про інваріантність величини A_{max} до значень вагових коефіцієнтів. Визначено, що A_{max}

4. Порівняння показників пожежної небезпеки отриманих склопластиків з промисловими аналогами показало, що перші при

оптимальних значеннях P і T мають перевагу в значеннях ППН в межах до 48,5 %.

5. Сформульовано рекомендації щодо виготовлення склопластиків на основі епоксидованого дінафтолу із оптимальними значеннями показників пожежної небезпеки та міцнісних характеристик.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі, яка є завершеним науковим дослідженням, наведені результати розв'язання актуальної науково-практичної задачі щодо зниження пожежної небезпеки склопластиків із застосуванням у них поліепоксидних зв'язуючих, схильних до інтенсивної карбонізації, шляхом оптимізації параметрів їх формування. При цьому отримані такі основні результати:

1. Проведено аналіз застосування склопластикових матеріалів, вивчено їх основні показники пожежної небезпеки і способи їх зниження. Розроблено алгоритм зниження показників пожежної небезпеки склопластиків на основі поліепоксидних зв'язуючих, що коксуються, за рахунок оптимізації параметрів формування.

2. Обґрунтовано вибір і отримано нові поліепоксидні зв'язуючі, які містять зв'язані ароматичні ядра, що дозволяють знизити показники пожежної небезпеки склопластика в умовах розвитку пожежі. Їх застосування дозволяє отримати вихід коксового залишку після повної деструкції полімеру до 22%, що в 1,2-2,5 рази вище, ніж у зразків на основі промислових аналогів.

3. Досліджено процеси горіння і вигорання, температури спалахування запропонованих склопластикових систем. На основі експериментальних досліджень отримано регресійну модель залежності температури спалахування склопластика на основі поліепоксидних зв'язуючих від умов формування, а саме від температури і тиску.

4. Шляхом використання стандартного методу визначення кисневого індексу зразків із застосуванням центрального композиційного ортогонального планування другого порядку отримано регресійну модель залежності кисневого індексу склопластика на основі запропонованих поліепоксидних зв'язуючих від умов формування. Визначено, що

виготовлений при оптимальних параметрах склопластик на основі епоксидованого дінафтолу перевершує склопластик на основі промислових аналогів на величину до 6,5% по значенню кисневого індексу.

5. З метою визначення міцнісних характеристик полімерних композиційних матеріалів, на основі отриманих експериментальних даних побудовано регресійну модель залежності міцності на вигин від умов формування композитів. Встановлено, що застосування епоксидованого дінафтолу дозволяє зберегти більше 50% поточної міцності від первинної, в порівнянні з 30% міцності для склопластика на основі промислового аналога в інтервалі часу до 15 хвилин від початку розвитку пожежі. В результаті вивчення областей структурних переходів і термічних перетворень склопластиків в умовах розвитку стандартної і пожежі, що повільно розвивається, встановлено, що зразки склопластиків на основі епоксидованого дінафтолу не досягають граничної деформації упродовж 15-хвилинного інтервалу порівняно з 5-хвилинним для промислових композитів в умовах розвитку пожежі, що забезпечує виграш в часі до 200%.

6. Вирішена оптимізаційна задача з пошуку максимальних значень досліджуваних показників пожежної небезпеки склопластиків в заданих діапазонах формування. Встановлено, що точки екстремуму функцій знаходяться в достатній близькості (відхилення менше 1%), що дозволяє за однакових умов формування отримати композиційний матеріал зі зниженими показниками пожежної небезпеки і максимальними міцнісними характеристиками. Показано, що отримані композиційні матеріали у величинах досліджених показників пожежної небезпеки мають переваги від 6,5 до 48,5 %. Розроблено рекомендації щодо формування полімерних композиційних матеріалів на основі епоксидованих дінафтолів зі зниженими ППН.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Асеева Р.М. Горение полимерных материалов. / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков – М.: Наука, 1981. – 280 с.
2. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А.А. Берлин, А.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. – М.: Химия, 1990. – 240с.
3. Гивлюд М.М. Вплив компонентів на фазовий склад і структуру покриттів для високотемпературного захисту матеріалів / М.М. Гивлюд, І.В. Ємченко // Вісник НУ «Львівська політехніка» . – 2005. – № 536. – С.240-243.
4. Драйздейл Д. Введение в динамику пожаров. / Д. Драйздейл, пер. с англ., под ред. Ю.А. Кошмарова, В.Е. Макарова. – М.: Стройиздат, 1990. – 424 с.
5. Полежаев Ю.В. Тепловая защита / Ю.В. Полежаев, Ф.Б. Юревич, под ред. А.В. Лыкова. – М.: Энергия, 1976. – 391 с.
6. Андронов В.А. Оценка эффективности применения эпоксидных полимерных композиций для огнезащиты клееной древесины / Андронов В.А., Данченко Ю.М., Саенко Н.В. // Проблемы пожарной безопасности. – 2014. – Вип. 36. – С. 10-16.
7. Пластики конструкционного назначения / под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1974. – 304 с.
8. Халтуринский Н.А. Особенности горения полимерных композиционных материалов / Н.А. Халтуринский, В.М. Лалаян, А.А. Берлин // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34. – № 5. – С. 560–566.
9. Яковлева Р. А. Влияние антипиренов на показатели пожарной опасности эпоксиполимерных материалов / Р. А. Яковлева, Е. Ю. Спирина-Смилка, Н. В. Саенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2011. – Вип. 29. – С. 175-181.

- 10.Билым П.А. К вопросу оценки предела огнестойкости полимерных композиционных материалов / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2009. – Вып. 25. – С. 20 – 23
- 11.Билым П.А. К вопросу масштабного моделирования разупрочнения стеклопластика на начальной стадии пожара / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко, Ю.И. Калябин // Проблемы пожарной безопасности. – 2011. – Вып. 29. – С. 24 – 29.
- 12.Билым П.А. Характер изменения динамического модуля сдвига стеклопластика при нагреве в условиях близких к начальной стадии развития открытого пожара / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности: Сб. научн. трудов. – Харьков: УГЗУ, 2008. – Вып. 24. – С. 16 – 21.
- 13.Афанасенко К.А. Зависимость прочности стеклопластиков при нелинейном температурном воздействии от адгезионного контакта полимер-волокно / К.А. Афанасенко, А.П. Михайлюк // Проблемы пожарной безопасности. – 2014. – Вып. 35. – С.88-93.
- 14.Афанасенко К.А. Влияние термической деструкции и интенсивности коксообразования на расслоение стеклопластиков в условиях повышенных температур / К.А. Афанасенко, А.П. Михайлюк // Проблемы пожарной безопасности 2014. – Вып 36. – С. 24-30.
- 15.Афанасенко К.А. Разрушение композиционных материалов при температурно-силовом воздействии / К.А. Афанасенко, П.А. Билым, А.П. Михайлюк // XXIV Международная научно-практическая конференция по проблемам пожарной безопасности, посвященная 75-летию создания института: тезисы докладов. Ч. 1. М.: ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 2012. – С. 320-322.
- 16.Афанасенко К.А. Связующие для стеклопластиков с пониженными показателями пожарной опасности / К.А. Афанасенко, П.А. Билым // Технологии техносферной безопасности. – 2014. – № 6 (58) – С. 44-48.

17. Afanasenko K.A. Identification of fiberglasses fire danger indicators and strength characteristics dependences from formation conditions / K.A. Afanasenko, A.P. Mihaylyuk, Y.P. Klyuchka // Eastern European Scientific Journal, Ausgabe, 2-2016. – Kommunikations und Verlagsgesellschaft mbH, P. 235-239.
18. Билым П.А. Вязкоупругие свойства и термоустойчивость стеклопластика на основе модифицированного эпоксидного связующего / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко, В.В. Олейник В.А. Андронов // Вестник НТУ «ХПИ». – 2004. – Вып. 29. – С. 121 – 127.
19. Билым П.А. Особенности высокотемпературного структурирования полимерных связующих стеклопластика на начальной стадии развития пожара / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2009. – Вып. 26. – С. 25 - 31.
20. Билым П.А. Исследование методом ЭПР пиролитических превращений в стеклопластиках при тепловых воздействиях пожара / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. – 2010. – Вып. 27. – С. 33 – 38.
21. Билым П.А. Предельные скорости горения и выгорания стеклопластиков на основе коксующихся связующих / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – Вып. 23. – С. 40 – 47
22. Афанасенко К.А. К вопросу о карбонизации и потере массы сетчатых полимеров при линейном нагреве / К.А. Афанасенко, А.П. Михайлюк, П.А. Билым // Проблемы пожарной безопасности. – 2013. – Вып. 33. – С. 13 – 16.
23. Крыжановский В.К. Технические свойства пластмасс: [прочность и долговечность, тепло- и морозостойкость, химическая стойкость, горючесть, перерабатываемость: учебное пособие для вузов по направлению 240100.62 "Химическая технология"] / Виктор

- Константинович Крыжановский. – Санкт-Петербург: Профессия: Центр образовательных программ "Профессия", 2015. – 246с.
24. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Юрий Александрович Михайлин. – М.: Научные основы и технологии, 2008. – 822с.
 25. Грачева Л.И. Термическое деформирование и работоспособность материалов тепловой защиты / Людмила Ивановна Грачева. – К. : Наукова думка, 2006. – 294с.
 26. Романенко И.Г. Огнестойкость строительных конструкций из эффективных материалов / И.Г. Романенко, В.Н. Зигерн-Корн. – М.: Стройиздат, 1984. – 274с.
 27. Димитренко Ю.И. Механика композиционных материалов при высоких температурах / Юрий Иванович Димитриенко. – М. : Машиностроение, 1997. – 367 с.
 28. Огнестойкая композиция для композиционных материалов. Fire retardant composition for composites: Пат. 6479574 США, МПК⁷ С 08 К 3/32 PPG Ind., Ohio, inc., Greigger Paul P., Liptak Stephen C., Ward Thomas A. № 09/422687; Заявл. 21.10.1999; Оpubл. 12.11.2002; НПК 524/414. Англ.
 29. Отверждающаяся огнестойкая эпоксидная композиция. Curable flame retardant epoxy compositions: Пат. 6887574 США, МПК⁷ В 32 В 27/38, В 32 В 27/04. Dow Global Technologies Inc., Regents of the Univ. of Minnesota, Dean Jennifer M., Bates Frank S., Pham Ha Q., Verghese Nikhil E. № 10/456128; Заявл. 06.06.2003; Оупбл. 03.05.2005; НПК 428/416. Англ.
 30. Виноградов В.М. Повышение термостойкости стеклопластиков предварительным пиролизом / В.М. Виноградов, Е.Б. Тростянская // Пластмассы, 1965, №4. – С. 32 – 35.
 31. Гришин А.М. О режимах гетерогенного воспламенения полиметилметакрилата в потоке газообразного окислителя / А.М. Гришин, Г.Н. Исаков // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12. – № 3. – С. 366–374.

32. Огнестойкая полимерная композиция, препрег и ламинат на её основе. Flame-retardant resin composition and prepreg and laminate using the same: Пат. 6486242 США, МПК⁷ С 08 J 3/00. Sumitomo Bakelite Co., Ltd, Tobisawa Akihiko, Honjoa Tomoyoshi. № 09/550014; Заявл. 14.04.2000; Оpubл. 26.11.2002; Приор. 20.04.1999, № 11-112155 (Япония); НПК 524/117. Англ.
33. Огнестойкая композиция, препреги и слоистые материалы, ее использующие. Flame-retardant resin composition, and prepregs and laminates using such composition: Заявка 1116774 ЕПВ, МПК⁷ С 09 К 21/14. Sumimoto Bakelite Co., Ltd. № 00118672.5; Заявл. 29.08.2000; Оpubл. 18.07.2001. Англ.
34. Огнестойкая фосфорсодержащая эпоксидная смола и композиция на ее основе. Phosphorous-containing flame retardant epoxy resin and an epoxy resin composition containing the same: Пат. 6576690 США, МПК⁷ С 08 К 3/36, С 08 L 63/02. Chang Chung Plastics Co., Ltd., Hwang Kuen-Yuan, Chen Hong-Hsing, Chen Chih-Fu. № 10/104567; Заявл. 22.03.2002; Оpubл. 10.06.2003. Англ.
35. Espinosa М.А. Новые огнестойкие реактопласты: фосфиноксидсодержащий диглицидиловый эфир в качестве отверждающего агента фенольных новолачных смол. Novel flame-retardant thermosets: phosphine oxide-containing diglycidylether as curing agent of phenolic novolac resins. / М.А. Espinosa, М. Gallia, V.J. Cadiz // Polym. Sci., А, 2004. – 42, № 14, С. 3516-3526.
36. Не содержащая галогенов огнестойкая эпоксидная композиция для изоляции и печатной платы с изоляцией из нее. Halogen-free, flame-retardant insulating epoxy resin composition and circuit board comprising insulation layer formed thereof: Пат. 6916539 США, МПК⁷ В 32 В 27/38, С 09 К 21/12. Fujitsu Ltd., Cooray Nawalage Florence, Tsukamoto Koji, Ishitsuka Takeshi. № 10/214640; Заявл. 09.08.2002; Оpubл. 12.07.2005; НПК 428/414. Англ.

37. Шокумова Л.Х. Ароматические полиэфиры с повышенной огнестойкостью. / Л.Х. Шокумова, Р.А. Хараева, Ф.К. Казанчева, Р.Ч. Бажаева, А.М. Хараев // Полимерные материалы пониженной горючести: 5 междунар. науч.-практ. конф., 1-2 октября 2003 г., Волгоград: тез. докл. – Волгоград: Политехник, 2003. – С. 64-65.
38. Лапицкий В.А. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков / В.А. Лапицкий, А.А. Крицук. – К.: Наук. думка, 1986. – 96 с.
39. Keller Thomas. Поведение композитных материалов в условиях воздействия высоких температур. Experimental study on the concept of liquid cooling for improving fire resistance of FRP structures for construction. / Thomas Keller, Aixi Zhou, Craig Tracy, Erich Hugli, Peter Schnewlin // Composites, A, 2005. – 36, № 11, С. 1569-1580.
40. Берлин А.А. Карбонизация феноло-формальдегидных смол резольного типа / А.А. Берлин, А.С. Фиалков, Г.И. Цвелиховский, Р.М. Асеева, А.И. Бавер // Пластмассы, 1970, №3. – С. 44 – 48.
41. Третьяченко Г.Н. Термическое деформирование неметаллических деструктирующих материалов / Г.Н. Третьяченко, Л.И. Грачева. – К.: Наук. думка, 1983. – 248 с.
42. Борисенко В.А. Прочность и тепловое деформирование углеродных композиционных материалов при высоких температурах. Сообщ. 2. Характер деформирования и разупрочнения материалов при нагреве от 290 до 3300 К / В.А. Борисенко, Л.И. Грачева, А.Н. Мишкин // Пробл. прочности. – 1995. - №10. – С. 100 – 109.
43. Гольдшлегер У.И. Зажигание конденсированных ВВ накаливаемым телом конечных размеров / У.И. Гольдшлегер, К.В. Прибыткова, В.В. Барзыкин // Физика горения и взрыва. – 1973. – т. 9. – №1. – С. 119 – 123.
44. Технология производства летательных аппаратов из композиционных материалов: Учеб. пособие / [Гайдачук В.Е., Гречка В.Д., Кобрин В.Н., Молодцов Г.А.] – Х.: Харьк. авиац. ин-т, 1989. – 332 с.

45. Буланов В.Н. Фрагментирование поверхности теплозащитных материалов в процессе абляции / В.Н. Буланов, А.В. Васильев, И.Н. Францевич, В.Я. Шевченко // Академик Иван Никитович Францевич. Т. 2. Основные труды И.Н. Францевича и его школы. – К.: Академперіодика, 2005. – С. 287 – 290.
46. Берлин А.А. Химия полисопряженных систем / А.А. Берлин, М.А. Гейбрих. – М.: Химия, 1973. – 271 с.
47. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт: пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 446 с.
48. Структурная химия углерода. Сборник / под ред. В.И. Касаточкина. – М.: Наука, 1969. – С. 201 – 206.
49. Берлин А.А. Об эффекте локальной активации / А.А. Берлин, В.А. Вонсяцкий, Л.С. Любченко // Известия АН СССР. Отделение химических наук. – 1962. – № 7. – С. 1312.
50. Берлин А.А. О влиянии фракции термолизованного антрацена, содержащей парамагнитные центры, на ход низкотемпературного термолиза антрацена и биантрила / А.А. Берлин, В.А. Григоровская, В.Е. Скурат // Высокомолекулярные соединения. – 1966. – Т. 8. – № 11. – С. 1976 – 1983.
51. Басс С.И. Стабилизация отвержденных резольных смол соединениями с системой сопряжения / С.И. Басс, А.А. Берлин, В.В. Яркина, Л.М. Свинар // Пластмассы. – 1971. – № 2. – С. 16 – 18.
52. Волкова Н.Н. Кинетические закономерности термического разложения композитов на основе эпоксидных смол / Н.Н. Волкова, Е.В. Сумманен, Л.П. Смирнов, Э.А. Джавадян, Т.И. Пономарева, Б.А. Розенберг // Механика композитных материалов. – 1990. – № 3. – С. 391 – 397.
53. Термоотверждаемые полимерные композиции с увеличенной огнестойкостью. Flame retardant thermosetting resin composition: Пат. 6156865 США, МПК⁷ C 08 G 65/08. NEC Corp., Iji Masatoshi. № 09/195042; Заявл. 19.11.1998; Оpubл. 05.12.2000; НПК 528/98. Англ.

- 54.Абибов А.Л. Применение конструкционных пластмасс в производстве летательных аппаратов / Антон Леонидович Абибов. – М.: Машиностроение, 1971. – 192 с.
- 55.Каменский И.В. Поведение феноло-формальдегидных пластиков при нагреве / И.В. Каменский, Н.Д. Автократова, М.П. Белова // Пластмассы. – 1971. – № 5. – С. 17 – 20.
- 56.Билым П.А. Исследование пористости, проницаемости и структуры коксовых остатков полиэпоксидных связующих / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2008. – Вып. 23. – С. 48–56.
- 57.Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смахов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
- 58.Киселев Б.А. Стеклопластики / Борис Абрамович Киселев. – М.: Госхимиздат, 1961. – 240с.
- 59.Лукин Б.В. Термические деформации органических смол // Пластмассы, 1971, №3. – С. 28 – 31.
- 60.Берлин А.А. Термостабильность олигомерных ариленов / А.А. Берлин, Г.В. Белова, В.А. Григоровская // Высокомолекулярные соедин. – 1970. – Т. 12. – № 10. – С. 2351–2361.
- 61.Григоровская В.А. О процессе карбонизации олигомерных ариленов / В.А. Григоровская, Н.А. Лапина, В.С. Островский // Химия твердого топлива. – 1975. – № 3. – С. 121–125.
- 62.Clemon G.R. The Catalytic Production of Polynuclear Compounds, Part II / G.R. Clemon, J.G. Cockburn, R. Spence. // J. Chem. Soc., 1931, P. 1265 – 1272.
- 63.Кромитон Т. Анализ полимеров. / пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 679 с.
- 64.Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / под ред. Дж. Кенига. – М.: мир, 1982. – 264 с.
- 65.Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, Киммер, Р. Шмольке. – М.: Химия, 1976. – 472 с.

- 66.Тарутина Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
- 67.Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс с свободных радикалах / пер с англ., под ред. Л.А. Блюменфельда. – М.: Мир, 1961. – 245 с.
68. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами / под ред. А.Л. Бучаченко. – М.: Химия, 1986. – 304 с.
- 69.Shannon L.J. Composite Solid Propellant Ignition by Radiant Energy / L.J. Shannon // AJAA Journal. – 1970, v. 8, № 2. – P. 192 – 202.
- 70.Патент U 200803048, МПК (2006) C08J 5/00. Стеклопластик: 200803048, МПК (2006) C08J 5/00 (Украина), Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В. УГЗУ. – Заявл. 11.03.2008. Оpubл. 15.08.08.
- 71.Билым П.А. Исследование условий воспламенения и терморadiационных свойств материалов на основе полимеров / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2007. – Вып. 22. – С. 37–42.
- 72.Билым П.А. Основные закономерности зажигания гетерогенных систем при радиационном конвективном теплообмене / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, А.А. Тесленко, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2007. – Вып. 22. – С. 48–55.
- 73.Гришин А.М. О гетерогенном воспламенении реагирующих веществ / А.М. Гришин, Н.А. Игнатенко // Физика горения и взрыва. – 1971. – Т. 7. – № 4. – С. 510–518.
- 74.Зельдович Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблат, В.Б. Либрович. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
- 75.Зинченко В.И. Исследование термохимического разрушения углефенольного композиционного материала в потоке высокотемпературного газа / В.И. Зинченко, В.В. Несмелов, А.С. Якимов // Физика горения и взрыва. – 1995. – № 1. – С. 80 – 88.
- 76.Нечволодов Е.М. Влияние термообработки на процесс горения эпоксиаминных полимеров / Е.М. Нечволодов, А.Г. Гальченко,

- С.З. Роговина, Э.В. Прут, И.М. Бельговский, Н.А. Халтуринский // Химическая физика. – 1987. – Т. 6. – № 5. – С. 696 – 701.
77. Shannon L.J. Composite Solid Propellant Ignition by Radiant Energy / L.J. Shannon // AJAA Journal. – 1970. – V. 8. – № 2. – P. 192–202.
78. Фитцджеральд Р. П. . Горение слоевых топлив (обзор). 2. Теоретические исследования / Р. П. Фитцджеральд, М. К. Брюстер // Физика горения и взрыва. – 2006. – № 1. – С. 3–25.
79. Рашковский С.А. Нестационарное горение слоевых конденсированных систем. Параллельное горение компонентов / С.А. Рашковский // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 75–85.
80. Машляковский Л.Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л.Н. Машляковский, А.Д. Лыков, В.Ю. Репкин – Л.: Химия, 1989. – 184 с.
81. Ris J. de. – In: 12th Symposium (Intern.) on Combustion. – Pittsburg: Combust. Inst., 1969. – P. 241–255.
82. Lastrina F.N., Magee R.S., McAlevy R.F. III. – In: 13th Symposium (Intern.) on Combustion. – Pittsburg: Combust. Inst., 1971. – P. 935–946.
83. Технологические напряжения и деформации в композиционных материалах / [А.Н. Гузь, В.Т. Томашевский, Н.А. Шульга, В.С. Яковлев] – К.: Вища школа, 1988. – 270 с.
84. Вязкоупругая релаксация в полимерах / под ред. А.Я. Малкина. – М.: Мир, 1974. – 270 с.
85. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров / пер. с англ. – М.: Химия, 1975. – 350 с.
86. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров / Игорь Иванович Перепечко. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
87. Осипова Е.С. Связь объемных изменения связующих со свойствами стеклопластиков в процессе деформирования / Е.С. Осипова, З.В. Михайлова, Л.В. Быкова, В.В. Коврига // Механика полимеров. – 1978. – № 2. – С. 236 – 239.

88. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер-волокно / Юлия Аркадьевна Горбаткина – М.: Химия, 1987. – 192 с.
89. Borysenko V.A. Physical properties of composite polymeric and carbon materials in the temperature range of 300-3300 K / V.A. Borysenko, L.I. Gracheva, A.N. Mishkin // Book of Abstract 7-th International Conf. “Mechanical behavior of Materials”, 28 May-2 June 1995, Hague (Netherlands). –ESIS, Delft University Press, 1995. – P. 663 – 664.
90. Перепечко И.И. Акустические свойства и структура аморфных полимеров / И.И. Перепечко, О.В. Старцев // Акуст. журнал. – 1976. – т. 22. – № 5. – С. 749–754.
91. Старцев О.В. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице композита / О.В. Старцев, Г.П. Машинский, В.А. Ярцев // Механика композитных материалов. – 1984. – № 4. – С. 593 – 597.
92. Аскадский А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
93. Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков / Орест Федорович Шленский. – М.: Химия, 1973. – 224 с.
94. Билым П.А. Динамические механические свойства эпоксидного полимера, отвержденного в присутствии кислотного катализатора / П.А. Билым, Н.Г. Попова, Л.Я. Мошинский, В.В. Лукьянченко, К.П. Печенко // Пластические массы. – 1988, № 12. – С. 23 – 24.
95. Дмитриенко Ю.И. Механика композиционных материалов при высоких температурах / Ю.И. Дмитриенко. – М.: Машиностроение, 1997. – 368 с.
96. Конструкционные свойства пластмасс / под ред. Э. Бэра. – М.: Химия, 1967. – С. 420-421.
97. Билым П.А. Закономерности разупрочнения конструкционных стеклопластиков в условиях нарастания температуры в режиме стандартного пожара / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – 2009. – Вып. 25. – С. 24–29.

98. Регель В.Р. Изучение кинетики разрушения композиционных материалов / В.Р. Регель, А.М. Лексовский, О.Ф. Поздняков // Механика композитных материалов. – 1979. – № 2. – С. 211–216.
99. Вишневский Г.Е. Долговечность образцов стеклотекстолитов ВТФ-С при испытании на изгиб в условиях одностороннего нагрева / Г.Е. Вишневский, М.Г. Лозинский // Пластмассы. – 1964. – № 3. – С. 37–43.
100. Регель В.Р. К вопросу о температурно-силовой зависимости долговечности композиционных материалов / В.Р. Регель, А.В. Савицкий, Т.П. Санфирова // Механика полимеров. – 1976. – № 6. – С. 1002–1009.
101. Билым П.А. Изменение состояния эпоксифенольного связующего в композиционном материале под действием контактной поляризации / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, В.С. Нехаев К.А. Афанасенко // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005, Вып. 14. – С. 155–159.
102. Ройтман В.М. О возможности оценки огнестойкости строительных материалов и конструкций на основе кинетического подхода / В.М. Ройтман, В.И. Бетехтин, Н.А. Парфеньева // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1983. – № 11. – С. 61–65.
103. Эскин Э.А. Влияние температуры и скорости нагрева на физико-механические свойства армированных пластиков / Э.А. Эскин, В.В. Венгжен, В.К. Федчук // Космические исследования на Украине. – 1975. – Вып. 6. – С. 25–28.
104. Буланов В.Н. Температурная зависимость адгезии на границе раздела вольфрам – наполненная термореактивная смола / В.Н. Буланов, В.Я. Шевченко // Украинский химический журнал. – 1972. – Т. 38. – № 10. – С. 987 – 989.
105. Шленский О.Ф. Влияние структурных изменений на скорость терморазрушения материалов при высокоинтенсивных тепловых воздействиях / О.Ф. Шленский // Доклады Академии Наук СССР. – 2001. – Т. 380. – № 5. – С. 614–618.

106. Ройтман В.М. Аспекты теории долговечности строительных материалов в условиях экстремального воздействия (пожара) / В.М. Ройтман // Строительные материалы. – 1980. – № 7. – С. 22–24.
107. Рыбьев И.А. Принципы теории долговечности строительных конгломератов / И.А. Рыбьев // Строительные материалы. – 1978. – № 9. – С. 34–35.
108. Прочность материалов и элементов конструкций в экстремальных условиях. В 2-х т. / под ред. Г.С. Писаренко. – Т. 2. – К.: Наук. думка, 1980. – 771 с.
109. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Георгий Михайлович Бартенев. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
110. Исаханов Г.В. Прочность неметаллических материалов при неравномерном нагреве / Георгий Вахтангович Исаханов – К.: Наук. думка, 1971. – 176 с.
111. Ляшенко Б.А. К нагреву стеклопластиков непосредственным пропусканием электрического тока при механических испытаниях / Б.А. Ляшенко, Г.В. Исаханов // Вопросы высокотемпературной прочности в машиностроении. – 1963. – С. 293–297.
112. Ляшенко Б.А. К определению механических свойств слоистых пластиков в условиях одностороннего поверхностного нагрева / Б.А. Ляшенко, Г.С. Писаренко, Г.В. Исаханов // Термопрочность материалов и конструкционных элементов. – 1969. – С. 106–112.
113. Мэтью Ю. Механическое растрескивание коксующихся разрушающихся материалов в высокотемпературном потоке / Ю. Мэтью // Ракетная техника и космонавтика. – 1964. – № 9. – С. 133–141.
114. Маляр М.М. Визначення та цілеспрямована зміна вагових коефіцієнтів при багатокритеріальному виборі / М.М. Маляр // Науковий вісник НТУ «ХПІ». – 2010. – С. 192-195.
115. Лотов А.В. Многокритериальные задачи принятия решений: Учебное пособие./ А.В. Лотов, И.И. Поспелова – М.: МАКСПресс, 2008. – 197 с.

116. Аскадский А.А. Деформация полимеров / Андрей Александрович Аскадский. – М.: Химия, 1973. – 448 с.
117. Григорьев А.П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: учебное пособие для вузов / А.П. Григорьев, О.Я. Федотова. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986. – 495 с.
118. Файтельсон Е.А. Теплозащитные композиционные материалы. Структура и свойства кремний-органических матриц различных модификаций / Е.А. Файтельсон, В.П. Коржов, М.Г. Каменский // МКМ. – 1994. – № 5. – С. 471 – 481.
119. Справочник по пластическим массам / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сатина. – М.: Химия, 1985, т. 1. – 446 с.
120. Болотин В.В. Влияние технологических факторов на механическую надежность конструкций из композитов / В.В. Болотин // Механика полимеров. – 1972. – № 3. – С. 529 – 540.
121. Старцев О.В. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в эпоксидной матрице композита. 1. Влияние типа армирующего наполнителя / О.В. Старцев, И.И. Перепечко // Механика композит. материалов. – 1984. – № 3. – С. 387 – 391.
122. Borysenko V.A. The influence of thermal stresses on strength of carbon materials at high temperatures / V.A. Borysenko, L.I. Gracheva, A.N. Mishkin, A.V. Bogomolov // Proc. of Third International Cong. of Thermal Stresses (Thermal Stress'99), 13-17 June 1999, Crakow (Poland). – Crakow: University of Technology, 1999. – P. 409 – 412.
123. Ройтман В.М. Инженерные решения по оценке огнестойкости проектируемых и реконструируемых зданий / Владимир Михайлович Ройтман – М.: Пожнаука, 2001. – 383 с.
124. Бетехтин В.И. Кинетика разрушения нагруженных материалов при переменной температуре / В.И. Бетехтин, В.М. Ройтман, А.И. Слуцкер, А.Г. Кадомцев // Журнал технической физики. – 1998. – № 1. – С. 76–81.

125. Регель В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / Регель В.Р., Слущер А.И., Томашевский Э.Е. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1974. – 560 с.
126. Журков С.Н. Кинетическая концепция прочности твердых тел / Серафим Николаевич Журков // Вестник АН СССР. – 1968. – № 3. – С. 46–52.
127. Берштейн В.А. Временная зависимость прочности гетерогенных материалов / В.А. Берштейн, Л.А. Гликман // Физика твердого тела. – 1963. – Т. 5. – № 8. – 2269–2277.
128. Глебовский П.А. Кинетическая трактовка структурно-временного критерия разрушения / П.А. Глебовский, Ю.В. Петров // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 6. – С. 1021–1024.
129. Берштейн В.А. О механизме замедленного разрушения полиэфирных стеклопластиков / В.А. Берштейн, Л.А. Гликман // Физика твердого тела. – 1963. – Т. 5. – № 8. – С. 2278–2284.
130. Ройтман В.М. Зависимости огнестойкости бетона и железобетона от условий пожара / В.М. Ройтман // Бетон и железобетон. – 1981. – № 12. – С. 29–30.
131. Бетехтин В.И. Временная и температурная зависимость прочности твердых тел / В.И. Бетехтин // Проблемы прочности. – 1971. – № 2. – С. 39–44.
132. Гольдман А.Я. Прогнозирование деформационно-прочностных свойств полимерных и композиционных материалов / Анатолий Яковлевич Гольдман. – Л.: Химия, 1988. – 272 с.
133. Холистер Г.С. Материалы, упрочненные волокнами / Г.С. Холистер, К. Томас: пер. с англ., под ред. В.С. Ивановой. – М.: Металлургия, 1969. – 149 с.
134. Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / Борис Вениаминович Канторович – М.: АН СССР, 1958. – 402 с.

135. Асеева Р.М. Снижение горючести полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Заиков. – М.: Знание, 1981. – 64 с.
136. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / пер. с англ. – М.: Химия, 1976. – 414 с.
137. Композиционные материалы. Справочник / [Васильев В.В., Протасов В.Д., Алфутков Н.А. и др.]; под ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
138. Берлин А.А. Термическая деструкция фенолоформальдегидного резита в изотермических условиях / А.А. Берлин, В.В. Яркина, А.П. Фирсов // Высокомолекулярные соединения. – 1968. – Т. 10. – № 8. – С. 1913–1920.
139. Dyson F.D. Phys. Rev. – 1955. – V. 98. – P. 349.
140. Блюменфельд Л.А. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. – Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения АН СССР, 1962. – 240 с.
141. Котосонов А.С. Образование парамагнитных центров в фенолоформальдегидных смолах при нагреве / А.С. Котосонов // ДАН СССР. – 1971. – Т. 196. – № 3. – С. 637.