

*П.А. Билым, канд. хим. наук, доцент кафедры, НУГЗУ,
А.П. Михайлюк, канд. хим. наук, профессор кафедры, НУГЗУ,
В.В. Олейник, канд. техн. наук, начальник кафедр, НУГЗУ,
А.В. Альбоцкий, канд. воен. наук, зам. нач. кафедры, НУГЗУ*

О ПРИМЕНЕНИИ ОБОБЩЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРНО- ВРЕМЕННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЧНОСТИ И ДЕФОРМАТИВНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ К УСЛОВИЯМ РАЗВИТИЯ ПОЖАРА

(представлено д-ром техн. наук Калугиным В.Д.)

Для условий развития пожара предложена обобщенная характеристика прочности и твердости полимерных композитов, представленная двумя экспериментальными кривыми – прочности и релаксации напряжений. Совокупность этих кривых определяет область работоспособности материала.

Ключевые слова: работоспособность композита, релаксация напряжений, разрушение и размягчение материала.

Постановка проблемы. Известно, что в каждом режиме механического воздействия, при постоянной или переменной температуре, работоспособность полимеров определяется способностью не разрушаться и не размягчаться. Применительно к вертикальным конструкциям, работоспособность отождествляют с ее «несущей способностью», которая в соответствии с ДСТУ Б В.1.1-4-98* для условий развития пожара регламентируется нагрузкой, вызывающей обрушение образца и предельным значением продольного смещения нагруженного конца. Определив, таким образом, данные характеристики, допустимо говорить о двух причинах, вызывающих потерю работоспособности. Первая причина – разрушение полимерного материала, наступающего при очень малых деформациях. Вторая причина – размягчение полимерного материала, вызывающее развитие больших деформаций без потери целостности.

Если говорить о разрушении твердых тел, то понятно, что разрушение всегда связано с потерей целостности материала, то есть с распадом его на части [1]. Когда речь идет о размягчении полимерных материалов, мнения могут быть различными. Характеризуя размягчение полимерных материалов, во многих случаях имеют в виду определенную температуру (или интервал температур), соответствующую точке стеклования [2]. Выше этой температуры материал размягчается, становится эластичным, а ниже - находится в твердом (стеклооб-

разном или кристаллическом состоянии). Эта точка зрения отражает лишь один частный случай – размягчение полимера в отсутствие механических напряжений и в определенном температурном режиме.

При механических воздействиях, а также в разных и, в особенности, экстремальных условиях нагрева или охлаждения, температура размягчения может принимать разные значения. В принципе любая температура может быть температурой размягчения при соответствующем выборе нагрузки. Хотя такая зависимость дает более полную картину размягчения полимеров, она совершенно не учитывает временной фактор. Между тем, физически обоснованной характеристикой размягчения может быть время, или более корректно в данном случае говорить о долговечности формы полимерного материала.

Таким образом, говоря о сохранении работоспособности полимерного материала при экстремальных тепловых воздействиях (таких, как пожар) прежде всего, необходимо изучить взаимосвязь между процессами разрушения и размягчения с момента приложения нагрузки до разрушения или размягчения при учете скоростей этих процессов. Последнее обстоятельство подразумевает определение и сопоставление времени жизни материала (разрушение) и долговечности его формы (размягчение).

Анализ последних исследований и публикаций. Известно, что для практической оценки работоспособности неполимерных материалов (металлы, керамика цементный камень и др.) достаточно построить диаграмму растяжения или сжатия и найти на ней предельно допустимое напряжение, при котором еще не наступает разрушение [3]. Объясняется это тем, что для данных материалов, после приостановки деформирования, в гукерской области, вблизи предела упругости и дальнейшей поддержки постоянной деформации, наблюдается со временем лишь небольшое уменьшение напряжения. Причем, равновесие наступает быстро. Поэтому, для этих материалов установившееся напряжение (его можно назвать равновесным) мало отличается от предела упругости и поэтому последний может служить удобной практической характеристикой прочности данного материала.

Для полимерных материалов такой зависимости не наблюдается вследствие ярко выраженной релаксации напряжения [4]. Это обусловлено тем, что предел упругости для полимеров лежит гораздо выше равновесного напряжения и для поддержания в полимерном материале напряжения, соответствующего пределу упругости, необходимо непрерывно деформировать материал (напряжение падает вследствие релаксации), что естественно приведет к его разрушению. Таким образом, характеристика прочности полимерных материалов по диаграмме растяжения (или сжатия) чрезвычайно условна.

Для правильной характеристики прочностных свойств полимер-

ных материалов необходимо рассматривать зависимость долговечности (по разрушению) этого материала от предыстории образца (температура и напряжение) [5]. Однако для полной характеристики работоспособности полимерного тела одних числовых значений долговечности недостаточно, так как многие полимеры при некоторых температурах и нагрузках, размягчаются, прежде чем разрушаются [6]. В этом случае, хотя материал и остается целым, он теряет свою несущую способность и не может использоваться в жестких конструкциях.

Постановка задачи и ее решение. В связи с особенностями поведения композитов, в данной работе поставлена задача по исследованию работоспособности твердого материала с указанием области значений температуры, напряжения и долговечности, в которых твердый конструкционный материал не разрушается и не превышает предельных значений деформации в условиях развития пожара. Пример такой обобщенной характеристики рассматривается для случая действия постоянной нагрузки при характеристических температурах режима наружного пожара.

Для построения графика объемной характеристики работоспособности материала, необходимо отдельно рассмотреть зависимости прочности и релаксации напряжения для условий нарастания температуры в режиме наружного пожара.

Испытывались стеклопластики с применением стеклоткани марки Т-10 и двух видов полимерных связующих эпоксифенольного типа: на основе смесевой системы олигомеров, содержащей бромированный компонент и связующего на основе эпоксицианированного динафтола. Применение последнего позволяет получать стеклопластик с улучшенной термостабильностью прочностных характеристик [7].

Рассмотрим последовательно результаты прочностных испытаний стеклопластиков и релаксации напряжений при допустимой деформации сжимающего усилия.

Как видно из данных, представленных на рисунке 1, испытываемые стеклопластики на основе бромсодержащего связующего и связующего на основе эпоксицианированного динафтола имеют примерно одинаковую исходную прочность на сжатие при комнатной температуре: 250 и 230 МПа, соответственно. С повышением температуры испытаний предел прочности стеклопластиков в условиях сжатия монотонно снижается. При этом, начальная стадия разупрочнения проходит практически линейно и заканчивается, приблизительно при температуре 290-300°C. В дальнейшем закономерность температурно-временной зависимости прочности не изменяется. Кривые 1 и 2 проходят практически параллельно оси времени. Допустимо предполагать, что в интервале от начала до 1,5 мин. испытаний происходит резкое размягчение связующего, нагретого выше температуры

теплостойкости. Однако следует отметить, что разрушение обоих видов стеклопластиков в данном временном интервале, по визуальному наблюдению, носит хрупкий характер.

С повышением температуры, когда у материала прогреваются внутренние слои, при нагрузке в образце образуется глубокая область разрыхленного смятиями вещества. Схема разрушения отвечает чистому сдвигу при сохранении видимой целостности образца и фиксируется резким снижением его продольного смещения. Следует отметить, что по истечению 15 минут композит на основе эпоксицированного динафтола обладает повышенным уровнем установившейся прочности.

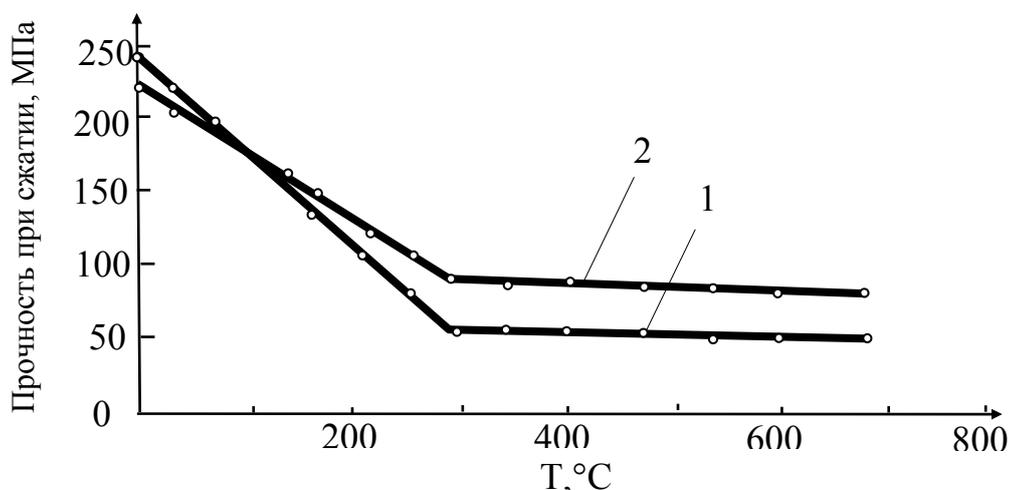


Рис. 1 – Зависимость длительной прочности образцов стеклопластиков от уровня начального постоянного напряжения при сжатии в условиях нарастания температуры по стандартному режиму наружного пожара. Связующее на основе бромсодержащего олигомера – 1 и эпоксицированного динафтола – 2.

Следующим этапом исследований является изучение времени в течении которого гарантирована работоспособность стеклопластика в условиях развития пожара. В данном случае имеют ввиду, что за это время относительная деформация в материале не превысит, согласно требованиям ДСТУ Б.В.1.1-4-98*, предельного смещения нагруженного конца образца более, чем на 1%.

Тепловое воздействие на стержневой образец проводили в испытательной печи. Образцы стеклопластиков подвергались сжатию под действием постоянной начальной нагрузки за одни сутки до начала нагрева. Исходная нагрузка при 20 °С, действующая на рабочую часть образца, соответствовала расчетному значению – 0,85 от предела кратковременной прочности при контрольных статических испытаниях.

В простейшем случае образец испытываемого материала помещается так, чтобы начальная деформация (а следовательно, и начальное

напряжение) в нем была равна нулю (рис. 2 а). Рабочие цилиндры релаксометра закрепляются, а температура повышается по заданному режиму. По общепринятой (традиционной) методике, скорость роста температуры может выбираться произвольно, но не должна быть слишком большой, так как иначе образцы не будут успевать равномерно прогреваться по всей толщине. Для образца толщиной 5 мм эксперимент проводили при скорости нагрева близкой 4 град/мин. Для поддержания требуемого темпа нагрева, напряжение на стендовую электропечь подавалось через автоматический блок питания.

Закрепленные цилиндры релаксометра препятствуют свободному тепловому расширению образца при нагревании, и поэтому в нем возникают напряжения, которые можно фиксировать при линейном нагреве, через равные промежутки времени или интервалы температур. По результатам эксперимента строятся кривые зависимости напряжения от температуры при различных начальных деформациях. Поскольку, допустимая деформация образца должна составлять не более 1% от его длины (требование ДСТУ Б.В.1.1-4-98*) эксперимент проводили при начальных относительных деформациях равных, соответственно - 1; 0,6; 0,4 % (см. схему рис. 2 б).

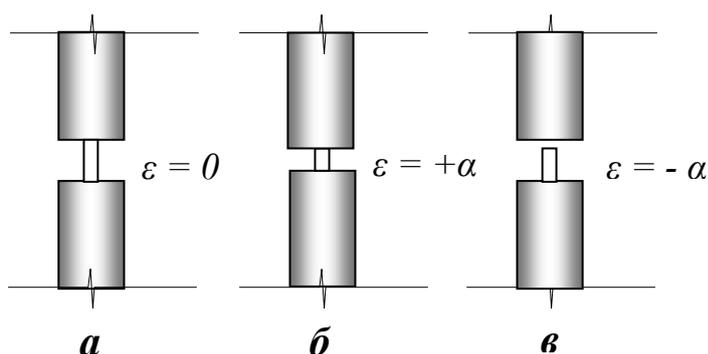


Рис. 2– Схема расположения образца в рабочих цилиндрах релаксометра (разрывной машины)

Таким образом, придавая образцу различные деформации (а следовательно, и начальные напряжения), можно получить серию кривых зависимости напряжения от температуры. Для более полной интерпретации релаксационных свойств композита предложено также рассмотреть первый и третий варианты расположения рабочих элементов релаксометра и образца (см. схему рис. 2 а, в). В первом случае образец свободно касается рабочих цилиндров и начальная деформация соответственно равна нулю. В третьем варианте, образец помещен так, что у него имеется возможность свободного теплового расширения до тех пор, пока он не коснется верхнего рабочего цилиндра релаксометра.

Как видно из экспериментальных данных, представленных на рисунке 3, все кривые (вспомогательные кривые) неизотермической релаксации при линейном нагреве характеризуются начальным ростом

напряжения до определенной температуры, пока полимерный материал остается твердым. После этой температуры полимерный материал начинает быстро релаксировать, что приводит к появлению максимума. В точке максимума скорость роста напряжения за счет теплового расширения равна скорости его падения за счет релаксации. При некоторой температуре напряжение релаксирует полностью, то есть падает до нуля. В этот момент кривая пересекает ось температур. Точка пересечения характеризует температуру стеклования полимерного композита.

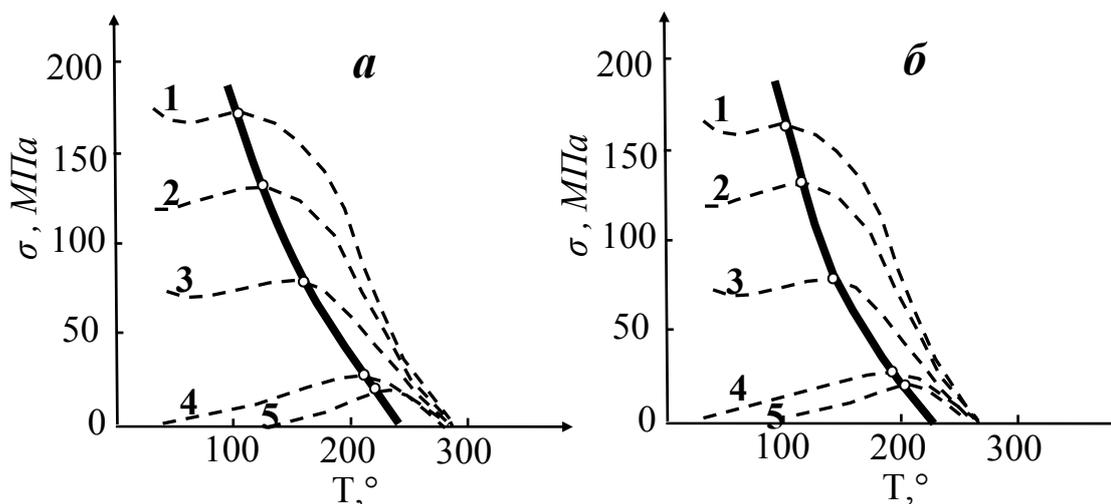


Рис. 3- Кривые неизотермической релаксации напряжения (пунктир) и области работоспособности стеклопластиков на основе: бромсодержащего связующего – *а*, эпоксирированного динафтола – *б*. Вспомогательные кривые при исходной относительной деформации образца (ϵ): 1% - 1; 0,6% - 2; 0,4% - 3; 0% - 4; формально отрицательная деформация – 5.

Таким образом, проводя эксперимент при различных начальных деформациях (положительных, равных нулю и формально даже отрицательных), можно получить семейство кривых, каждая из которых имеет один максимум. Геометрическое место точек максимумов (сплошная кривая на рис. 3 *а* и *б*) ограничивает область напряжений и температур, в которых композиционный материал относительно медленно релаксирует и поэтому проявляет отчетливо выраженную твердость. Эта область была названа областью работоспособности полимерного или композиционного материала [8]. Анализируя расположение кривых можно отметить, что по деформативности (твердости) композиты на основе рассматриваемых полимерных связующих существенно не отличаются.

Теперь рассмотрим результаты эксперимента в режиме нарастания температуры при наружном пожаре (рис. 4). Кривые, ограничивающие область работоспособности, по смыслу подобны графикам, приведенным на рис. 3. Естественно, что если опыты по неизотермической релаксации напряжения проводятся с другой скоростью

нагрева, то изменяется положение кривой. Помимо этого изменилась и форма кривой.

Приступая к определению области работоспособности, следует учитывать, что состояние связующего композиционного материала в режиме ускоренного нагрева и достижения повышенных температур претерпевает существенные изменения. В зависимости от этого кривая работоспособности отражает не только ряд подсостояний стеклообразного полимер. На ней так же могут быть зафиксированы основные релаксационные изменения, связанные с образованием на поверхности композита перерожденного слоя, который образуется в результате интенсивного нагрева и прохождения пиролитических превращений [9]. Косвенным подтверждением частичного пиролиза материала является отсутствие полной релаксации вспомогательных кривых до нулевого значения напряжения.

Таким образом, если эксперимент проводить в режиме наружного пожара, который охватывает широкий интервал температур, область работоспособности имеет вид, показанный на рис. 4.

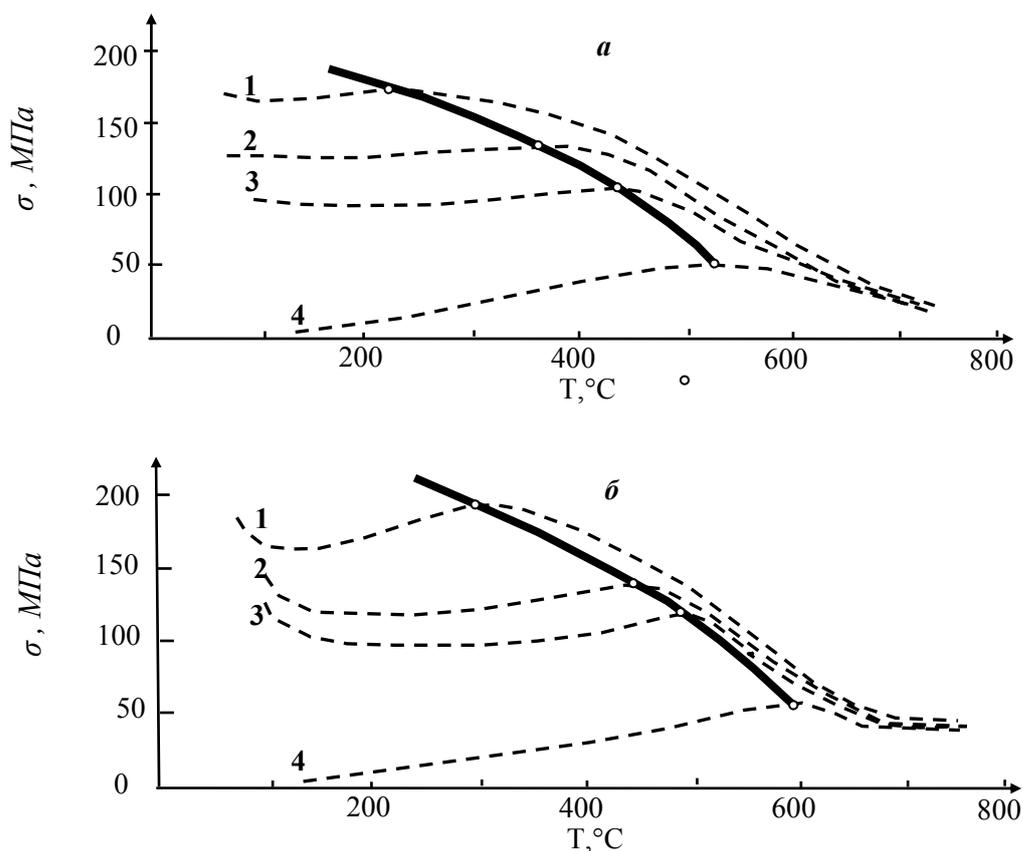


Рис. 4- Кривые неизотермической релаксации напряжения (пунктир) и области работоспособности стеклопластиков в условиях развития пожара на основе: бромсодержащего связующего – *а*, эпоксицированного динафтола – *б*. Вспомогательные кривые при исходной относительной деформации образца (ϵ): 1% - 1; 0,6% - 2; 0,4% - 3; 0% - 4.

Кривые, ограничивающие область работоспособности, имеют выпуклость вверх, что обусловлено наложением ряда участков релаксации отдельных структурных организаций полимерной связи, включая степень релаксации перерожденного (прококсованного) приповерхностного слоя.

Рассмотрев отдельно зависимости длительной прочности и релаксации напряжений в неизотермических условиях, можно перейти к построению комплексной температурно-временной характеристики прочности и твердости композиционного материала.

Для построения геометрической характеристики работоспособности материала, с указанием границ области значений напряжения, температуры и долговечности, в которых твердый пластик не разрушается и не размягчается можно воспользоваться относительно простыми аналогичными соотношениями:

$$\ln \tau = \ln \tau_o + \frac{u_o - \gamma \sigma}{RT}; \quad (1)$$

$$\ln \tau_p = \ln \tau_{p0} + \frac{u_{p0} - \gamma_p \sigma}{RT}; \quad (2)$$

где τ_o , u_o и τ_{p0} , u_{p0} , γ_p – константы материала, соответственно характеризующие процессы разрушения и релаксации.

Если константы соотношений (1) и (2) известны из экспериментальных данных, то каждое из этих уравнений описывает в координатах $\ln \tau$, σ , T некоторую поверхность. Область работоспособности тела будет лежать при значениях этих переменных, расположенных под обеими поверхностями. Однако, применять данные соотношения можно только для материала в интервале температур ограничивающих одним из его структурных (фазовых) состояний. Иными словами, при переходе полимерного материала из стеклообразного в высокоэластическое состояние или при его термоллизе (частичной деструкции, пиролизе) данные соотношения не соблюдаются.

Вместе с этим, в условиях проведения эксперимента, когда имеет место температурно-временная зависимость одного из видов нагрева (параболический, гиперболический), допустимо проводить сопоставление прочности и деформативности конструкционного полимерного материала. В этом случае, если результаты физико-механических испытаний сопоставить с граничными условиями по прочности и деформации, то вполне допустимо построить обобщенную температурно-временную зависимость работоспособности материала. Для этого достаточно провести наложение кривой прочности (рис. 1) и деформативности (рис. 4) рассматриваемых композитов, полученных в условиях нагрева при наружном пожаре.

Как видно из данных, представленных на рис. 5, область работоспособности соответствует площади, которая ограничивается взаимным расположением кривых прочности и деформативности.

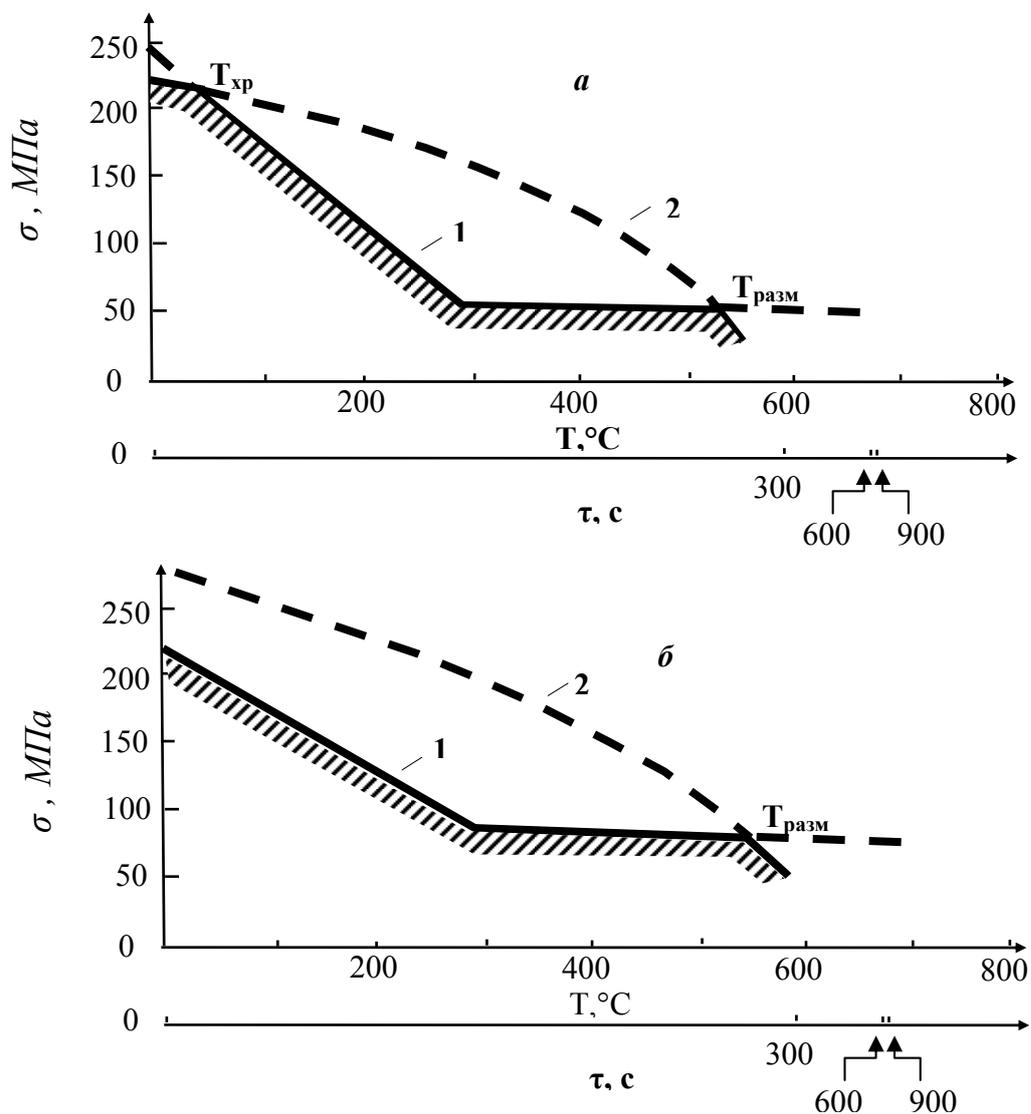


Рис. 5- Обобщенная характеристика прочности и твердости композиционных материалов при начальных постоянных значениях напряжения в условиях развития наружного пожара. Стеклопластик на основе: бромсодержащего связующего – *а*; эпоксицированного динафтола – *б*. Кривая прочности – 1, кривая твердости -2.

Из рисунков *а* и *б* хорошо видно, что в зависимости от напряжения (нагрузки), температуры (времени развития пожара) и параметров материала прежде наступает либо разрушение, либо предельное размягчение. Точка пересечения кривых (см. рис. *а*) представляет собой точку хрупкости, так как она соответствует условиям, при которых наблюдается переход от размягчения материала к хрупкому разрушению. Для композита на основе эпоксицированного динафтола кривая прочности и деформативности изначально не пересекаются, и кривая де-

формативности лежит выше кривой прочности. Поэтому при любых напряжениях и времени воздействия пожара наблюдается хрупкое разрушение. По достижению ~ 550 °С кривые пересекаются, что означает переход от хрупкого разрушения к размягчению материала. Однако при данном напряжении размягчение составляет не более 1% и поэтому более правильно говорить не о потере работоспособности материала, вследствие потери твердости, а о характере разрушения, в виде пластического смятия образца с сохранением его видимой целостности.

Следовательно, на начальной стадии пожара работоспособность представленных композитов, при условии допустимой деформации и соответствующего уровня начальной нагрузки, определяется совокупностью расположения кривых прочности и твердости.

Выводы. 1. Построена обобщенная характеристика работоспособности полимерных композиционных материалов от действия постоянных сжимающих напряжений и нарастания температуры по времени в условиях развития пожара. Установлено, что область механической работоспособности материала определяется совокупностью внутренних частей обеих кривых и координатными линиями.

2. Показано, что для композита на основе эпоксицианурового динафтола область работоспособности в условиях наружного пожара описывается только одной кривой прочности, то есть разрушение всегда опережает его размягчение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Георгий Михайлович Бартенев. - М. : Химия, 1984. - 280 с.

2. Димитренко Ю.И. Механика композиционных материалов при высоких температурах / Юрий Иванович Димитриенко. - М. : Машиностроение, 1997. - 367 с.

3. Грачева Л.И. Термическое деформирование и работоспособность материалов тепловой защиты / Людмила Ивановна Грачева. - К. : Наукова думка, 2006. - 294 с.

4. Билым П.А. Изменение прочности и деформирование конструкционных стеклопластиков при нагреве в условиях развития стандартного пожара / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. - Харьков: УГЗУ, 2009. - Вып. 26. - С. 18 - 24.

5. 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: Сб. науч. тр. - Харьков: УГЗУ, 2009. - Вып. 25. - С. 24 - 29.

6. Аскадский А.А. Деформация полимеров / Андрей Александрович Аскадский . – М.: Химия, 1973. – 448 с.

7. Патент 37602 Україна, МПК C08J 5/00. Склопластик / Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В.; Університет цивільного захисту України. -№ 200803048/08; замовл. 11.03.08; опубл. 10.12.08, Бюл.№ 23.

8. Аскадский А.А. Физико-химия полиарилатов / Андрей Александрович Аскадский . – М.: Химия, 1968.- 214с.

9. 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: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2009. – Вып. 26. – С. 25 - 31.

П.А. Білим, О.П. Михайлюк, В.В. Олійник, О.В. Альбощій

Про застосування узагальненої температурно-тимчасової характеристики міцності і деформативності полімерних матеріалів до умов розвитку пожежі

Для умов розвитку пожежі запропонована узагальнена характеристика міцності і твердості полімерних композитів, представлена двома експериментальними кривими – міцності і релаксації напруги. Сукупність цих кривих визначає область працездатності матеріалу.

Ключові слова: працездатність композиту, релаксація напруги, руйнування і розм'якшення матеріалу.

P.A. Bilym, A.P. Mikhailuk, V.V. Oleynik, A.V. Alboshiy

About application of the generalized temperature-jury attribute of endurance capability and deformativnosti of polymeric goods to terms of development of fire

For the terms of development of fire the generalized attribute of endurance capability and hardness of polymeric compos is offered, presented two experimental curves – to the endurance capability and relaxs of tensions. Collection of these curves is delineated by the band of operational capability of material.

Keywords: operational capability of compos, relaxs of tensions, break and softening influence of material.