

*П.А. Билым, к.х.н., доцент, НУГЗУ,
А.П. Михайлюк, к.х.н., профессор кафедры, НУГЗУ,
К.А. Афанасенко, преподаватель, НУГЗУ,
В.В. Христинич, к.т.н., зам. нач. кафедры, НУГЗУ*

**КРИТЕРИИ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПОЖАРА**
(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

В работе проведены исследования критериев теплостойкости композиционных материалов, для определения которых использовали экспериментальные значения модуля упругости. С помощью критерия кратковременной теплостойкости установлено, что на начальной стадии медленно развивающегося пожара предпочтение следует отдавать олигомерным системам, в состав которых входят сопряженные ароматические фрагменты.

Ключевые слова: полимер, теплостойкость, модуль упругости, нагрев.

Постановка проблемы. Для оценки возможности применения полимерных материалов в конструкциях, подверженных нагреву, служат условные характеристики – теплостойкость и термостойкость. Теплостойкостью оценивается скорость и размер больших деформаций материала, делающих его непригодным в использовании. Термостойкость или, как иногда называют эту характеристику, - жаростойкость (если речь идет о неравномерном нагреве) позволяет оценить скорость процессов высокотемпературного старения образца.

В качестве критерия теплостойкости полимерных материалов при равномерном их нагреве принимается максимальная деформация в определенной точке образца стандартных размеров или зависимость этой деформации от режима повышения температуры. Поэтому широкое распространение в технике получили несколько методик определения теплостойкости, каждая из которых предусматривает различие в количественном отношении критерия теплостойкости, а, следовательно, дает различную оценку свойств. Для оценки теплостойкости полимерных материалов широко используются методы Мартенса и Вика [1].

Помимо приведенных выше критериев теплостойкости полимерных материалов следует отметить и другие критерии, позволяющие оценить возможность применения данного материала в условиях специальной эксплуатации в течение короткого времени (нескольких минут). Это

относится к материалам, которые используют в теплонапряженных узлах летательных аппаратов ракетной и космической техники. К ним относятся критерии теплостойкости полимерных материалов в условиях интенсивной эрозии за счет набегающего высокоэнтальпийного потока газа и прочностные критерии теплостойкости в условиях нестационарных режимов нагрева, возникающих при эксплуатации элементов теплозащитных покрытий и элементов силовых конструкций. Критерии эрозионностойкости определяют в условиях, близких к натурным и они имеют эмпирический характер. Прочностные критерии материалов в условиях кратковременного нагрева тепловыми потоками большой интенсивности определяют, как на основании теории подобия, так и на основании расчетов температурных и силовых полей [2].

Предлагаемый метод, в основу которого положено определение зависимости несущей способности материала от критериев теплового подобия, позволил при единичных испытаниях в условиях развития пожара, сопоставить величины относительной прочности армированных пластиков от их размера. При этом отмечалось, что несущая способность образцов, выполненных на полимерном связующем, представляет собой частный вид функции критериев подобия, рассчитанных по времени и скорости нагрева в условиях режима медленно развивающегося пожара [3].

Анализ последних исследований и публикаций. Критерии кратковременной теплостойкости можно получить и без проведения специальных испытаний по известным физико-механическим и теплофизическим характеристикам. Исторически первым критерием такого рода, по-видимому, является критерий теплостойкости по Винкельману [4]. Этот критерий определяет условия разрушения или возникновения трещин в образцах за счет температурных напряжений. Аналитически он выражается следующим образом:

$$\Delta T = n \frac{\sigma_b a}{\alpha A \sqrt{\dot{a}}} \quad (1)$$

где ΔT – перепад температуры на образце, при котором происходит его разрушение; σ_b – предел прочности материала; E_y – модуль упругости; α – коэффициент температурного расширения материала; a – коэффициент теплопроводности; n – коэффициент, учитывающий условия теплообмена.

Критерий Винкельмана учитывает только напряжения, вызванные температурным воздействием, и может быть определен по результатам простых испытаний ненагруженных образцов, помещаемых в теплоноситель. Обобщенный критерий Винкельмана для случаев, когда помимо температурных напряжений в материале возникают напряжения от внешних нагрузок, был получен Шленским О.Ф.

При этом рассматриваются два режима нагрева: режим А – режим, при котором температура поверхности образца изменяется скачкообразно от начального значения до значения T_c (температуры стеклования); режим В – режим, в котором температура поверхности изменяется по линейному закону $T=T_0+bt$ [5].

Для режима А и В выведены параметры A_n и B_n , которые характеризуют теплостойкость материала при максимальном перепаде температуры, равном $T_c - T_0$ в напряженном состоянии.

$$A_n = \frac{1}{\varphi \sqrt{a}}; \quad (2)$$

$$B_n = \frac{1}{\varphi 2 a^{3/2}}; \quad (3)$$

где φ – коэффициент, определяющий температурную зависимость модуля упругости; a – коэффициент температуропроводности.

Было показано, что с увеличением A_n и B_n , при малых временах теплового воздействия, повышается разрушающее напряжение материала, т. е. растет его относительная прочность.

Из уравнения 4 следует, что значения параметров A_n и B_n может быть рассчитано по экспериментальным значениям модуля упругости.

$$\varphi = \frac{1 - E_y / E_{y0}}{T_c - T_0} \quad (4)$$

где E_y – модуль продольного растяжения при температуре стеклования; E_{y0} – модуль продольного растяжения при нормальных условиях; T_c – температура механического стеклования; T_0 – исходная температура.

Постановка задачи и ее решение. В связи с особым поведением традиционных полимерных связующих при нагреве, обусловленных их размягчением, в работе поставлена задача оценить сохранение конструкционной теплостойкости стеклопластиков на начальной стадии медленно развивающегося пожара.

В качестве связующих стеклопластиков рассматривали смесевые системы на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 и отверждающих агентов кислотного и основного типа: изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (композиция I), комплекса трехфтористого бора с нафтиламином (композиция II), триэтаноламина (композиция III) и мета-фенилендиамина (композиция IV).

Образцы размером 100 x 10 и толщиной до 10 мм вырезали из листов стеклопластика, полученных методом автоклавного формования и подвергали стандартным испытаниям по определению тепло-

физических характеристик.

Для подсчета критериев теплостойкости использовали экспериментальные значения модуля упругости, ранее полученные при проведении динамических механических испытаний композитов при нестационарном температурном нагреве образцов (режим В) и при тепловом ударе (режим А) [6].

Как видно из данных, представленных в таблице, состав связующего оказывает существенное влияние на конструкционную теплостойкость полимерных композитов. Из сравнения показателей A_n и B_n следует, что в режиме В состав исходного связующего оказывает более сильное влияние на скорость разупрочнения стеклопластика, чем в режиме А. Отсюда можно сделать вывод, что при подборе материала конструкционного элемента для режима В (режима медленно развивающегося пожара) следует отдавать предпочтение композициям не только с меньшим коэффициентом температуропроводности, но и с меньшим уровнем снижения его модуля упругости при размягчении.

Расчет критерия теплостойкости показывает, что оптимальным показателем обладает связующее, в состав которого входит компонент на основе сопряженного реакционного инградента – замещенного нафталинового фрагмента. Из этого следует, что при выборе полимера необходимо учитывать его способность к пиролизу с образованием полисопряженных ароматических структур, ответственных за сохранение упругопрочностных характеристик при неравномерном нагреве [7].

Таблица

Композиция	A_n , град·с ^{0,5} /м	B_n , град·с ^{1,5} /м ³
I	$1,19 \cdot 10^7$	$1,41 \cdot 10^{13}$
II	$1,41 \cdot 10^7$	$2,56 \cdot 10^{14}$
III	$1,02 \cdot 10^7$	$3,08 \cdot 10^{12}$
IV	$1,02 \cdot 10^7$	$3,44 \cdot 10^{12}$

Выводы. Предложенный в работе критерий кратковременной теплостойкости позволяет правильно выбрать композиционный материал, обладающий улучшенной несущей способностью. При этом достаточно знать приблизительный режим его эксплуатации. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в режиме кратковременного неравномерного нагрева (начальной стадии медленно развивающегося пожара) предпочтение следует отдавать олигомерным системам, в состав которых входят сопряженные ароматические фрагменты.

Теплостойкость материала имеет простой физический смысл, так как содержит физико-механические и теплофизические характеристики и характеризует кинетику разупрочнения материала при заданной температуре поверхности.

Приведенные выше соотношения справедливы, строго говоря, только для материалов, подчиняющихся закону Гука. Поэтому, рас-
Критерии теплостойкости полимерных композиционных материалов на начальной стадии пожара 31

четная нагрузка на конструкционный элемент из предложенного материала не должна превышать величины, приводящей к его предварительному размягчению перед актом разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Георгий Михайлович Бартенев. - М.: Химия, 1984. - 280 с.
2. Аскадский А.А. Деформация полимеров/ Андрей Александрович Аскадский. – М.: Химия, 1973. – 448 с.
3. Билым П.А. К вопросу масштабного моделирования разурочнения стеклопластика при нагреве на начальной стадии пожара/ П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко// Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2011. – Вып. 28. – С. 25 - 31.
4. Регель В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел/ Вадим Робертович Регель. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
5. Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков/ Орест Федорович Шленский. – М.: Химия, 1984. – 224 с.
6. 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.
7. 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.

nuczu.edu.ua

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

Критерії термостійкості полімерних композиційних матеріалів на початковій стадії пожежі

У роботі проведені дослідження критеріїв термостійкості композиційних матеріалів, для визначення яких використовували експериментальні значення модуля пружності. За допомогою критерію короточасної термостійкості встановлено, що на початковій стадії пожежі, що поволі розвивається, перевагу слід віддавати олігомерним системам, до складу яких входять зв'язані ароматичні фрагменти.

Ключові слова: полімер, термостійкість, модуль пружності, нагрівачи.

P.A. Bilym, A.P. Mikhailuk, K.A. Afanasyenko, V.V. Khristich

Criteria of thermostability of polymeric composition goods on the initial stage of fire

Investigations of criteria of thermostability of composition goods are in-process conducted, for definition of which utilized the experimental values of the module of elasticity. It is set by the criterion of brief thermostability, that on the initial stage of slowly developing fire it is necessary to give a preference oligomeric collections which the attended aromatic fragments enter in the complement of.

Keywords: polymer cement, thermostability, module of elasticity, warming.