

*К.А. Афанасенко, к.т.н., преподаватель, НУГЗУ,
В.А. Липовой, к.т.н., ст. преподаватель, НУГЗУ,
А.П. Михайлюк, к.х.н., доцент, проф. каф., НУГЗУ*

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР СТАНДАРТНОГО ПОЖАРА НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

(представлено д.т.н. Кривцовой В.И.)

Проведен анализ изменения длительной прочности стеклопластиков при нагреве в области структурных переходов полимерного связующего. Показано, что длительная прочность в области высокоэластичного состояния выпадает из веерообразного расположения прямых в остальных областях, что делает неприменимым к расчету уравнение Журкова.

Ключевые слова: полимерные материалы, длительная прочность, долговечность при нагреве.

Постановка проблемы. В процессе нагрева полимерных связующих и стеклопластиков на их основе происходят изменения их термодинамических состояний, что выражается в необратимом изменении физических, химических и механических характеристик [1]. Для условий развития пожара строгий анализ всех этих изменений произвести затруднительно, поскольку композитные материалы представляют собой многокомпонентные системы, в которых одновременно происходит множество взаимосвязанных сопряженных процессов. Если ограничиться начальной стадией пожара, то с учетом ее кратковременности, есть достаточно оснований ограничиться изучением поведения полимерного связующего, его действием в плане сохранения несущей способности композита в целом.

Известно, что полимерные связующие при воздействии температуры сначала переходят в высокоэластическое состояние, размягчаются и теряют жесткость. Затем, при повышенных температурах, подвергаясь термоокислительной деструкции, происходит частичное восстановление жесткости.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что процесс потери жесткости и, соответственно, долговременной прочности в условиях нагрева отличается от других традиционных материалов, таких как металлы, минералы, дерево и т.д.

Таким образом, одной из проблем в данной области является изучение влияния нагрева стеклопластиков на их длительную прочность.

Анализ последних исследований и публикаций. При анализе последних исследований и публикаций определено, что для металлов, кристаллов, полимеров и других твердых тел время до разрушения (долговечность) t связано с температурой T и напряжением σ уравнением Журкова [2]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp \frac{U}{kT} = \tau_0 \cdot \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}, \quad (1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с, $U = U_0 - \gamma\sigma$ – энергия активации разрыва межатомных связей под действием термических флуктуаций, U_0 – значение U при $\sigma \rightarrow 0$, $\gamma = \partial U / \partial \sigma$ – параметр, связанный с коэффициентом перенапряжений и активационным объемом разрыва связей, а k – константа Больцмана. Уравнение имеет ясный физический смысл: разрушение тела происходит в результате накопления разрывов межатомных связей, энергия активации U_0 которых под влиянием механических напряжений уменьшается на величину $\gamma\sigma$.

Величина энергии активации U_0 равна энергии диссоциации межатомных связей и может быть найдена из независимых измерений, поэтому для вычисления долговечности при заданных температуре и нагрузке достаточно определить лишь величину параметра γ .

Однако, как известно, в полимерных материалах при нагреве проходят релаксационно-конденсационные процессы, которые начинаются и заканчиваются при различных температурах. Эти процессы имеют существенное влияние на прочностные характеристики полимерных композиционных материалов [3–6].

Таким образом, при решении задачи исследования зависимости изменения долговечной прочности полимерных композиционных материалов от нагрева, возникает необходимость в проведении экспериментальных исследований долговечности образцом композитов при характеристических температурах.

Постановка задачи и ее решение. Целью данной работы является экспериментальное определение долговечности образцов полимерных композиционных материалов при характеристических температурах пожара.

Испытаниям были подвергнуты образцы стеклопластика на основе эпоксицианового дианафта и эпоксицианового связующего, включающего бромсодержащий эпоксициановый олигомер [7]. Стеклопластики испытывались по признаку разрыва при одноосном растяжении в условиях ползучести при постоянных значениях механических нагрузок в условиях стационарного температурного воздействия.

Вставленный в зажимы стеклопластиковый образец, вносился в объем огневой печи и подвергался нагреву до заданной температуры испытаний. Эксперименты проводились при постоянных температурах в интервале (293–623) К. Среднее время нагрева до 100, 150, 200, 250, 300 и 350 °С составляло 3, 6, 8, 11, 13 и 15 минут соответственно. Отклонение от установленных температур испытаний в печи составляло для 100 и 200 °С – 5–7%, 250 – 350 °С – 10%. После выдержки в течение (5–7) минут при указанных температурах образец нагружался. Напряжения на образец при испытаниях по признаку разрыва варьировали в пределах от 10 до 300 МПа. Для поддержания постоянного напряжения использовалось приспособление рычажного типа, обеспечивающее автоматическое уменьшение нагрузки на образце по мере его удлинения.

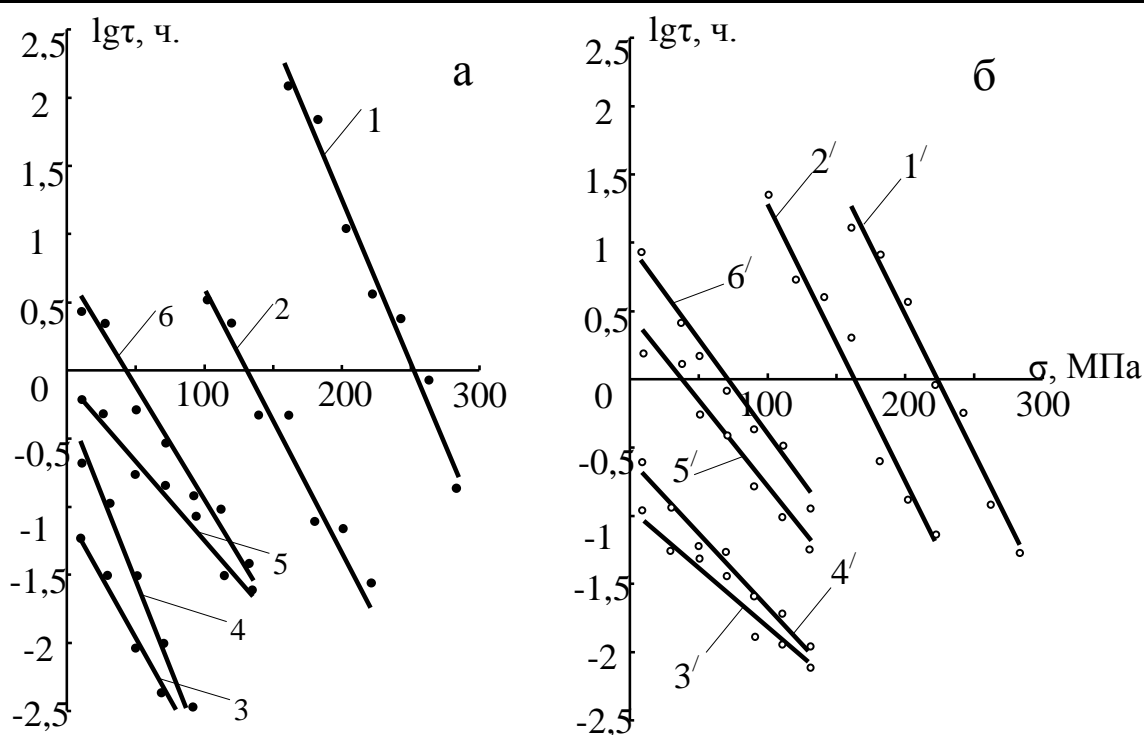


Рис. 1. Значения долговечности образцов ПКМ на основе: бромсодержащего связующего – а; эпоксицированного динафтола – б. Долговечность при температуре: 1, 1' – 100°C; 2, 2' – 150°C; 3, 3' – 200°C; 4, 4' – 250°C; 5, 5' – 300°C; 6, 6' – 350°C

Как видно из данных, представленных на рис. 1, температурно-силовые зависимости не отвечают традиционному веерообразному расположению и существенно разнятся по величине длительной прочности от нагрузки в зависимости от температуры испытаний. Так кривые, полученные в интервале 200–350°C, не сходятся в общем «полюсе» и выпадают из общей закономерности, справедливой для кривых, измеренных в том случае, когда связующее стеклопластика находится в стеклообразном состоянии.

Более правомерно говорить о несоответствии ему зависимостей $\lg\tau_d - \sigma$, которые получены при температурах выше температуры стеклования связующего, то есть в данном случае более 150°C. В связи с этим, авторами был сделан вывод о неприменимости уравнения Журкова для реализации общего кинетического подхода к расчету долговечности при различных фазовых или структурных состояниях полимера.

Однако с позиций проведения качественного анализа состояния материала и нахождения эмпирической зависимости его поведения в условиях пожара данные температурные зависимости требуют подробной интерпретации. Прежде всего следует отметить, что линейность зависимости $\lg\tau_d - \sigma$ при всех температурах испытаний, то есть подчинение известному для гомогенных материалов уравнению $\tau = A \exp(-a\sigma)$, наблюдаемое для всех образцов испытываемого пластика, позволило применить корреляционную методику статистической обработки данных при малом числе испытаний (табл. 1).

Табл. 1. Статистическая обработка экспериментальных данных долговечности стеклопластиков при испытаниях на растяжение

№ зависимости	Аппроксимация	δ
$\lg \tau_1$	$\lg \tau_1 = -0,0233 \cdot \sigma + 5,8467$	0,14
$\lg \tau'_1$	$\lg \tau'_1 = -0,0213 \cdot \sigma + 4,7146$	0,1214
$\lg \tau_2$	$\lg \tau_2 = -0,0178 \cdot \sigma + 2,3628$	0,1531
$\lg \tau'_2$	$\lg \tau'_2 = -0,021 \cdot \sigma + 3,5357$	0,1626
$\lg \tau_3$	$\lg \tau_3 = -0,0205 \cdot \sigma - 1,0053$	0,0089
$\lg \tau'_3$	$\lg \tau'_3 = -0,0092 \cdot \sigma - 0,9314$	0,0819
$\lg \tau_4$	$\lg \tau_4 = -0,0229 \cdot \sigma - 0,4141$	0,0204
$\lg \tau'_4$	$\lg \tau'_4 = -0,0104 \cdot \sigma - 0,6182$	0,071
$\lg \tau_5$	$\lg \tau_5 = -0,0122 \cdot \sigma - 0,0429$	0,0979
$\lg \tau'_5$	$\lg \tau'_5 = -0,0125 \cdot \sigma + 0,3702$	0,0493
$\lg \tau_6$	$\lg \tau_6 = -0,0162 \cdot \sigma + 0,6538$	0,0819
$\lg \tau'_6$	$\lg \tau'_6 = -0,0145 \cdot \sigma + 0,9504$	0,1035

При этом особого внимания заслуживает рассмотрение поэтапного нарастания температуры испытаний в образце композита и его фиксированных показателей долговечности от нагрузки. Так при повышении температуры испытаний от 200 до 350°C четко прослеживается рост долговечности приблизительно на 1,5-2 порядка по времени при базовой нагрузке от 20 до 120 МПа. Этот факт, по сути, можно трактовать, как способность композита резко терять свою несущую способность при нарастании температуры от 100°C до 200°C и последующем ее росте вплоть до 350°C. В соответствии с наглядностью в расположении временных зависимостей прочности можно предположить, что материал сначала переходит в высокоэластическое состояние, размягчается и теряет жесткость, а затем, при повышенных температурах, подвергаясь термоокислительной деструкции, частично ее восстанавливает. Очевидно, что чем выше плотность сшивки полимерной матрицы и выше температура перехода в высокоэластическое состояние, ниже температура термоокислительной деструкции и больше в процентном соотношении выход перерожденного (прококсованного) полимерного связующего, тем меньше должно быть отклонение кривых долговечности к малым временам.

Выводы. На примере стеклопластика на основе эпоксицированного дианафта и стеклопластика на основе модифицированного бромсодержащего эпоксидного олигомера изучено изменение долговечности при характеристических температурах нагрева в области релаксационных процессов связующего. Показано, что уравнение Журкова для реализации общего кинетического подхода к расчету долговечности при различных фазовых или структурных состояниях полимера неприменимо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А.А. Берлин, А.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. – М.: Химия, 1990. – 240с.
2. Веттегрень В.И. Температурная зависимость прочности полимеров и металлов в области высоких температур / В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, С.В. Бронников // Письма в ЖТФ. – 2005. – том 31, вып. 22, 47-55 с.
3. Teng, J.G. FRP-Strengthened RC Structures / J.G. Teng, J.F. Chen, S.T. Smith, L. Lam – 2001, 228 p.
4. P. Firmo João. Fire behavior of FRP-strengthened reinforced concrete structural elements: A state-of-the-art review / João P.Firmao, João R.Correiaa, Luke A.Bisbyb // Composites Part B: Engineering, Vol. 80, 2015, 198-216 p.
5. Teng J.G. Behaviour and strength of FRP-strengthened RC structures: a state-of-the-art review / J.G. Teng, J.F. Chen, S.T. Smith, L. Lam // Proc. Instn. Civ. Engrs Struct & Bldgs, 2003, 156, 51–62 p.
6. Yew M. C. Effect of epoxy binder on fire protection and bonding strength of intumescent fire protective coating for steel / M. C. Yew and N. H. Ramli // Adv. Mater. Res., 2010, 168–170, 1228–1232 p.
7. Афанасенко К.А. Исследование возможности применения связующих на основе эпоксицианированных дианафтолов в стеклопластиках пониженной горючести. – С. 13-17. [Елестронний ресурс] / К.А. Афанасенко, А.П. Михайлюк, А.Н. Роянов // Проблемы пожарной безопасности. – 2017. – Вып. 41.–С. 13-17. – режим доступа: <http://nuczu.edu.ua/sciencearchive/ProblemsOfFireSafety/vol41/afanasenko.pdf>

Получено редколлегией 15.03.2019

К.А. Афанасенко, В.О. Липовий, О.П. Михайлюк

Оцінка впливу характеристичних температур стандартного пожежі на довговічність склопластиків

Проведено аналіз зміни тривалої міцності склопластиків при нагріванні в області структурних переходів полімерного зв'язуючого. Показано, що тривала міцність в області високоеластичного стану випадає з віялоподібного розташування прямих в інших областях, що робить непридатним до розрахунку рівняння Журкова.

Ключові слова: полімерні матеріали, тривала міцність, довговічність при нагріванні.

K. Afanasenko, V. Lipovoy, S. Garbuz

Estimation of the effect of the characteristic temperatures of a standard fire on the durability of FRP

The analysis of the change in the long-term strength of glass-reinforced plastics during heating in the region of the structural transitions of the polymer binder was carried out. It is shown that long-term strength in the region of a highly elastic state drops out of the fan-like arrangement of straight lines in other regions, which makes Zhurkov's equation inapplicable to the calculation.

Keywords: polymeric materials, long-term strength, durability when heated.