

П.А. Білим, В.О. Росоха, О.Ю. Нікітченко, А.О. Гарбуз, А.А. Жигло

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Україна

## ФОРМУВАННЯ ЗАЛИШКОВОЇ МІЦНОСТІ КОНСТРУКЦІЙНОГО СКЛОПЛАСТИКА В УМОВАХ ПІСЛЯДІЇ ПОЖЕЖІ

У статті наведені позитивні результати динамічних механічних випробувань зразків склопластику в умовах післядії на них інтенсивного нагріву, що відповідав розвитку повільно розвиваємої пожежі.

Встановлено, що при інтенсивному нагріві на початковій стадії пожежі склопластик втрачає початкову міцність, але потім, при охолодженні, придбає підвищену жорсткість, зберігаючи при цьому достатню цілісність і відносну конструкційну функціональність. Визначальним чинником у спостережуваній модифікації композиту є міра проходження піролітичних перетворень полімерної зв'язки, яка побічно може бути охарактеризована зміною динамічних механічних властивостей матеріалу при інтенсивному нагріві. Основну роль при цьому виконує компонент зв'язуючого - епоксидований олигомер нафталенового типу, чия функція зводиться до здатності виконувати роль в обсязі полімерної матриці зародків коксоутворення.

**Ключові слова:** склопластик, залишкова міцність, післядія пожежі, динамічні механічні випробування, епоксидований дінафтол

### Постановка проблеми

В останні роки різко збільшився обсяг застосування нових прогресивних конструкцій для будівництва та транспортної інфраструктури, виготовлених за участю композитних полімерних матеріалів. Однак впровадження цих матеріалів пов'язане з необхідністю вирішення ряду технічних завдань, однією з яких є забезпечення їх прийнятної пожежної безпеки. Так у разі ймовірної пожежі, до такого трудногорючому матеріалу як склопластик слід висувати додаткові вимоги щодо забезпечення його несучої здатності в зоні ураження екстремальними тепловими впливами.

Змістовний матеріал з цього питання може бути отриманий при комплексному дослідженні міцності з докладною їх інтерпретацією властивостями в'язкопружного релаксації матеріалу в умовах його інтенсивного нагріву і подальшого охолодження до температури навколишнього середовища.

### Аналіз останніх досліджень у публікаціях

Раніше було показано, що застосування поліепоксидних сполучних на основі олігомерів нафталенового ряду дозволило без застосування спеціальних засобів зовнішнього теплового захисту підвищити межу вогнестійкості випробувальних зразків склопластику в умовах розвитку пожежі в стандартних умовах розвитку [1, 2]. Відомості, представлені в цих повідомленнях, не дають повної картини про збереження несучої здатності композиту, оскільки в ньому відсутні експериментальні ве-

личини залишкової міцності матеріалу і не розглянута динаміка відновлення його пружно-міцності у певних умовах охолодження.

### Формулювання мети та постановка завдань

Виходячи з наведеного аналізу, метою цієї роботи є визначення основного характеру зміни в'язко-пружних властивостей склопластиків і формування їх залишкової міцності у ході охолодження до певних умов довкілля, які попередньо були підвернені дії пожежі.

Поставлена мета досягається вирішенням таких завдань:

1. Провести динамічні механічні випробування композитного матеріалу за умов близьких до стану його нагріву відповідним початкової стадії пожежі з наступним припинення і подальшого повільного охолодження.

2. Проаналізувати ступень втрати міцних показників композиційного матеріалу за умов дії пожежі, припинення нагріву і охолодження до певних умов.

3. Обґрунтувати доцільність застосування склопластиків на основі епоксидних олігомерів нафталенового ряду для застосування у якості матеріалу для виготовлення елементів вогнестійких конструкцій з припустимою межею вогнестійкості.

### Виклад основного матеріалу

З урахуванням перерахованих особливостей розглянемо питання по оцінці збереження залишко-

вої міцності полімерного композиту з урахуванням інтерпретації динаміки відновлення в ньому пружною складовою.

Як об'єкт дослідження використовували полімерний композит - склопластик на основі епоксидного полімерного сполучного. До складу останнього входили наступні компоненти: епоксидований дінафтол, отриманий за методикою

[3], затверджувач - новолачная фенолоформальдегідних смола СФ-010 і прискорювач затвердіння - N, N-діметілбензіламін.

Попередньо, перед виготовленням склопластиків готували сполучні для просочення склотканини. Для цього компоненти епоксидної системи по черзі розчиняли в сумішевих системі розчинників спирту і ацетону, узятих в масовому співвідношенні 50:50. Після суміщення компонентів системи і повного їх розчинення, інгредієнти змішували між собою при дотриманні основного співвідношення епоксидної основи і фенольної смоли - 60:40 масових частин, відповідно. Перед просоченням склотканини, готовий до застосування компаунд витримували не менше доби при кімнатній температурі.

Просочення склотканини проводили методом занурення останньої в приготованому розчині з наступним віджиманням і викладенні на столі розкрою між шарами розділової поліетилентерефталатній плівки загального призначення марки ПЕТ-О (ГОСТ 243240-89).

Для виготовлення препрегів застосовували склотканина марки Т-10 (ГОСТ 17653-88), яку перед застосуванням попередньо відпалювали при температурі 350 °С в термошафі протягом не менше однієї години.

Просочені шари склотканини кроїли вздовж напрямку переважного армування за розмірами технологічної оснастки, набирали в пакет і поміщали в вакуумний чохол.

Отриманий матеріал (препреги) переробляли в виріб у вигляді листа методом автоклавно-вакуумного формування. Для отримання виробів з оптимальними характеристиками міцності традиційно формування препреги проводять за наступними технологічними параметрами:

- надлишковий тиск в автоклаві – 0,4МПа;
- температура затвердіння сполучного при формуванні - 140 °С.

Дослідження в'язко-пружних властивостей зразків склопластиків проводилися на експериментальній установці на базі динамічної комірки і малогабаритної стендової печі з горизонтальним отвором [4]. Згідно з вимогами ДСТУ Б.В.1.1-4-98 в випробувальній печі створювався температурний режим бли-

зкий до умов розвитку стандартної пожежі. Після 15 хвилин і досягнення температури ~ 670 °С нагрів відключали і проводили вимірювання динамічного модуля зсуву і тангенса кута механічних втрат до повного охолодження зразка в обсязі вогневої печі. Паралельно зразки склопластику піддавались динамічним випробуванням за стандартною методикою (ГОСТ 19873-74).

Судячи з даних, наведених на рисунку, визначальну роль у зміні в'язко-пружних характеристик склопластику мають умови нагріву. Так зі збільшенням темпу нагріву характер зміни динамічного модуля зсуву і спектр механічних втрат у головній релаксаційної області втрачають свій традиційний вигляд. Причиною таких змін є одночасне проходження процесів структурної релаксації та хімічних перетворень, обумовлених інтенсивним проходженням деструкції і часткового піролізу матеріалу [5]. У цих умовах полімерний композит не схильний до еластичних проявів, що забезпечує на кінцевих стадіях його нагріву зберігання достатньої жорсткості.

Однак зміни у структурно-механічних характеристиках матеріалу не обмежується стадією нагрівання. При охолодженні (див. рисунок в, г) склопластик продовжує «набирати» жорсткість (динамічний модуль зсуву підвищується). Причому, для матеріалу, підданого дії нагріву в умовах розвитку пожежі наростання динамічного модуля зсуву відбувається більш інтенсивно без видимого прояву піку  $\alpha$ -релаксації на кривій 4 залежності  $\text{tg } \delta$  від часу. Після повного охолодження і повторних випробувань за стандартною методикою (див. рисунок д, е) склопластик поводить аналогічно матеріалу неорганічної природи [6], що характеризується незначним зниженням динамічного модуля зсуву і слабким збільшенням механічних втрат при підвищенні температури.

Безсумнівний інтерес викликає зіставлення отриманих структурно-механічних характеристик склопластику зі зміною його міцних показників після інтенсивного теплового впливу. Як видно з даних, наведених у таблиці, матеріал після інтенсивного нагріву істотно втрачає міцність, що свідчить про проходження в обсязі сполучного термохімічних (деструктивних) перетворень. Ступінь збереження за показниками міцності від типу навантаження склопластика можна розташувати в наступний ряд: вигин > розтягування > стискування. Така поведінка матеріалу вказує на вжиття додаткових конструктивних заходів при використанні його в якості опорних елементів будівельно-монтажних та технологічних конструкцій.

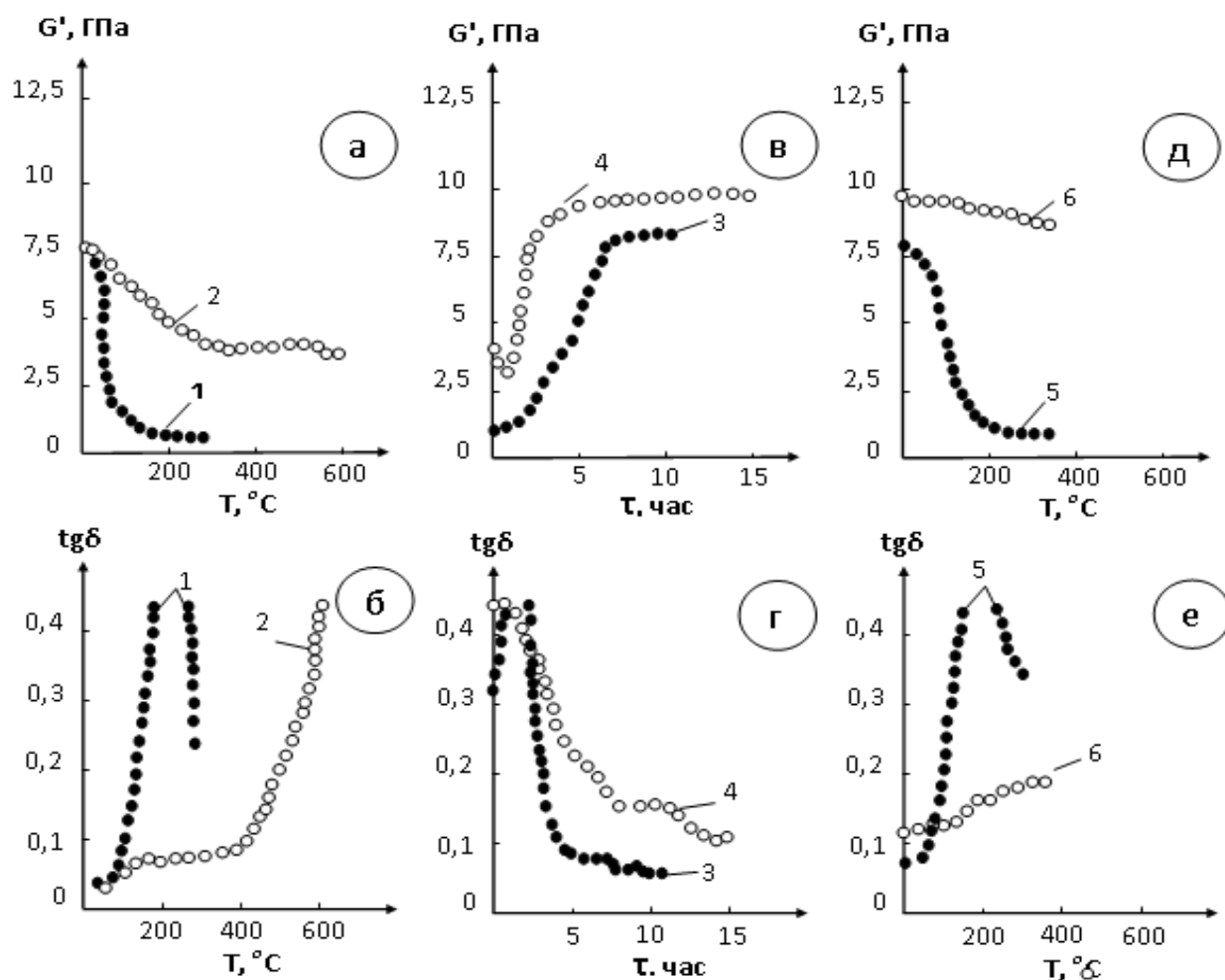


Рис. 1. Залежність динамічного модуля зсуву  $G'$  для склопластика від температури (а, д), від часу при охолодженні (в) і тангенса кута механічних втрат  $\text{tg}\delta$  від температури (б, е) і від часу в режимі охолодження (г). Умови випробувань : нагрів лінійний (4 град/мін) - 1; нагрів по стандартному режиму розвитку пожежі - 2; охолодження після випробувань по лінійному нагріву - 3 і після вогневих випробувань - 4; повторний лінійний нагрів охолодженого зразка і заздалегідь випробуваного при лінійному нагріві - 5 і випробуваного в режимі розвитку стандартної пожежі - 6.

Таблиця 1

Фізико-механічні показники склопластика

Тип фізико-механічного випробування	Напруження руйнування, МПа		
	Вихідна міцність	Залишкова міцність*:	
		Лінійний нагрів	Нагрів в умовах стандартної пожежі
Розтягнення	310	310	85
Стиснення	230	210	35
Вигін	185	190	95

Примітка: \*після дії нагріву і подальшого мимовільного охолодження в об'ємі випробувальної камери

Судячи з показників  $G'$ , (див. рисунок в) матеріал набуває підвищену жорсткість, і цей приріст обумовлений на наш погляд істотним підвищенням долі вуглецю у полімерному сполучному з формуванням більш щільно упакованої структури за рахунок утворення ділянок з пов'язаними ароматичними фрагментами [7]. У той же час, падіння міцності,

відбувається через утворення достатньої кількості пор і тріщин), виникнення яких характерно для матеріалів органічної природи (пластмас на основі синтетичних полімерів) в процесі проходження термоокисної деструкції при інтенсивному нагріві [8, 9].

## Висновки

Встановлено, що при інтенсивному нагріві на початковій стадії пожежі розглянутий тип склопластика втрачає початкову міцність, але потім, при охолодженні, придбаває підвищену жорсткість, зберігаючи при цьому достатню цілісність і відносну конструкційну функціональність. Визначальним чинником у спостережуваній модифікації композиту є міра проходження піролітичних перетворень полімерної зв'язки, яка побічно може бути охарактеризована зміною динамічних механічних властивостей матеріалу при інтенсивному нагріві.

Основну роль при цьому виконує компонент зв'язуючого - епоксидований олигомер нафталенового типу, чия функція зводиться до здатності виконувати роль в обсязі полімерної матриці зародків коксуотворення.

Наведений склад компонентів та спосіб його отримання дозволяє розробляти полімерні композиційні матеріали без застосування додаткових компонентів – антипіренів (ретардантів) які ускладнюють технологію отримання композиту та у ряді випадків знижують його початкові фізико-механічні властивості.

## Література

1. Билым, П.А. Закономерности разупрочнения конструкционных стеклопластиков в условиях нарастания температуры в режиме стандартного пожара [Текст] / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2009. – Вып. 25. – С. 24 – 29.
2. Билым, П.А. Влияние химической изомеризации глицидиловых эфиров динафтолов на сохранение прочности композитов в условиях развития стандартного пожара [Текст] / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. Сб. науч. тр. – Харьков: НУГЗУ, 2010. – Вып. 27. – С. 26 – 32.
3. Склопластик [Текст] патент на корисну модель № 37602 (Україна), С 08J 5/00 / Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А., Олейник В.В.; заявник та патентовласник УГЗУ. –u200803048; заявл.11.03.2008; опубл.10.12.2008, Бюл. № 23
4. Билым, П.А. Характер изменения динамического модуля сдвига стеклопластика при нагреве в условиях близких к начальной стадии развития открытого пожара [Текст] / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2008.- Вып. 24. С.16-21
5. Билым, П.А. Исследование методом ЭПР пиролизических превращений в стеклопластике при тепловых воздействиях пожара [Текст] / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко, В.В. Олейник // Проблемы пожарной безопасности. Сб. науч. тр. – Харьков: НУГЗУ, 2010. – Вып. 27. – С. 33 – 38.
6. Билым, П.А. Особенности высокотемпературного структурирования полимерных связующих стеклопластика на начальной стадии развития пожара [Текст] / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы

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

7. Берлин, А.А. Химия полисопряженных систем [Текст] / А.А. Берлин, М.А. Гейдерих, Б.Э. Давидовы др. – Москва: Химия, 1973. – 271 с.

8. Грачева, Л.И. Термическое деформирование и работоспособность материалов тепловой защиты [Текст] / Л.И. Грачева – Киев: Наук. думка, 2006. – 294 с.

9. Билым, П.А. Исследование пористости, проницаемости и структуры коксовых остатков полиэпоксидных связующих [Текст] / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности: Сб. науч. тр. – Харьков: УГЗУ, 2008. – Вып. 23. – С. 48 – 56.

## References

1. Bilym, P.A., Mihajlyuk, A.P., Afanasenko, K.A. (2009) Zakonomernosti razuprochneniya konstrukcionnyh stekloplastikov v usloviyah narastaniya temperatury v rezhime standartnogo pozhara. *Problemy pozharnoj bezopasnosti. Sb. nauch. tr.*, 25, 24 – 29.
2. Bilym, P.A., Mihajlyuk, A.P., Afanasenko, K.A. (2010) Vliyanie himicheskoj izomerizacii glicidilovyh efirov dinaftolov na sohranenie prochnosti kompozitov v usloviyah razvitiya standartnogo pozhara. *Problemy pozharnoj bezopasnosti. Sb. nauch. tr.*, 27, 26 – 32.
3. Bilym, P.A., Mihajlyuk, A.P., Afanasenko, K.A. (2008) Skloplastik: patent № 37602 (Ukrayina), S 08J 5/00.; заявник та патентовласник УГЗУ. –u200803048; заявл.11.03.2008; опубл.10.12.2008, Byul. № 23
4. Bilym, P.A., Mihajlyuk, A.P., Afanasenko, K.A. (2008) Charakter izmeneniya dinamicheskogo modulya sdviga stekloplastika pri nagreve v usloviyah blizkih k nachalnoj stadii razvitiya otkryтого pozhara. *Problemy pozharnoj bezopasnosti*, 24, 16-21
5. Bilym, P.A., Mihajlyuk, A.P., Afanasenko, K.A., Olejnik, V.V. (2010) Issledovanie metodom EPR piroliticheskikh prevrashenij v stekloplastikah pri teplovyh vozdeystviyah pozhara. *Problemy pozharnoj bezopasnosti: Sb. nauch. tr.*, 27, 33 – 38.
6. Bilym, P.A., Mihajlyuk, A.P., Afanasenko, K.A. (2009) Osobennosti vysokotemperaturnogo strukturirovaniya polimernyh svyazuyushih stekloplastika na nachalnoj stadii razvitiya pozhara. *Problemy pozharnoj bezopasnosti: Sb. nauch. tr.*, 26, 25 - 31.
7. Berlin, A.A., Gejderih, M.A., Davidov, B.E. y dr. (1973) Himiya polisopryazhennyh sistem. – Moskva: Himiya, 271.
8. Gracheva, L.I. (2006) Termicheskoe deformirovanie i rabotosposobnost materialov teplovoj zashity. Kiev: Nauk. dumka, 294.
9. Bilym, P.A., Mihajlyuk, A.P., Afanasenko, K.A. (2008) Issledovanie poristosti, pronicaemosti i struktury koksovyh ostatkov poliepoksidnyh svyazuyushih. *Problemy pozharnoj bezopasnosti: Sb. nauch. tr.*, 23, 48 – 56.

**Рецензент:** доктор технічних наук, професор, директор Інституту підготовки кадрів вищої кваліфікації В.Ф. Харченко, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Харків, Україна

**Автор:** БІЛИМ Павло Анатолійович  
кандидат хімічних наук, доцент  
Харківський національний університет міського  
господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail – pashha56@ukr.net

**Автор:** ГАРБУЗ Алла Олегівна  
кандидат технічних наук, доцент  
Харківський національний університет міського  
господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail – alla-garbuz@mail.ru

**Автор:** РОСОХА Володимир Омелянович  
кандидат психологічних наук, професор  
Харківський національний університет міського  
господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail – bgd204@yahoo.com

**Автор:** ЖИГЛО Анна Андріївна  
кандидат технічних наук, доцент  
Харківський національний університет міського  
господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail – anna.baranova@kname.edu.ua

**Автор:** НІКІТЧЕНКО Ольга Юріївна  
кандидат технічних наук, доцент  
Харківський національний університет міського  
господарства імені О.М. Бекетова  
E-mail – nikitchenko@mail.ru

### **FORMATION OF RESIDUAL STRENGTH OF STRUCTURAL FIBER IN CONDITIONS AFTER FIRE**

P. Bilym, V. Rosokha, O. Nikitchenko, A. Garbuz, A. Zhiglo

O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Ukraine

*The article presents the results of dynamic mechanical tests of fiberglass specimens under the conditions of the effects of intense heating on them, which corresponded to the development of a slowly developing fire.*

*It is established that with intensive heating at the initial stage of fire, the considered type of fiberglass loses its initial strength, but then, upon cooling, acquires increased rigidity, while maintaining sufficient integrity and relative structural functionality.*

*In our view, this increase is due to the significant increase in the carbon fraction in the polymer binder with the formation of a more densely packed structure due to the formation of sites with associated aromatic fragments. At the same time, the drop in strength occurs due to the formation of a sufficient number of voids (pores and cracks), the occurrence of which is characteristic of materials of organic nature (plastics based on synthetic polymers) in the process of thermal oxidation destruction under intense heating. It is established that the degree of conservation of the load-bearing strength of the fiberglass can be arranged in the following order: bending > stretching > compression. This behavior of the material indicates the use of additional structural measures when using it as the supporting elements of construction and technological structures.*

*The determining factor in the observed modification of the composite is the extent of the passage of the pyrolytic transformations of the polymer bond, which can indirectly be characterized by a change in the dynamic mechanical properties of the material under intense heating.*

*The main role is played by the binder component - the epoxidized naphthalene type oligomer, whose function is reduced to the ability to play a role in the volume of the polymer matrix of coke formation germs.*

*The above composition of components and the method of its production allows to develop polymeric composite materials without the use of additional components - flame retardants (retardants), which complicate the technology of obtaining the composite and in some cases reduce its initial physical and mechanical properties.*

**Keywords:** fiberglass, residual strength, fire aftereffect, dynamic mechanical tests, epoxidised dinaftol