

*К.А. Афанасенко, преподаватель, НУГЗУ,  
А.П. Михайлюк, к.х.н., доцент, профессор каф., НУГЗУ*

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ И ИНТЕНСИВНОСТИ КОКСООБРАЗОВАНИЯ НА РАССЛОЕНИЕ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР**

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

По термоупругим свойствам полимерных композиционных материалов предложено выражение для расчета температуры начала расслоения композита, найдена зависимость разрушающего напряжения в монослоевом стеклопластике от температуры нагрева. Установлено, что дальнейшая интенсивность расслоения и разрушения стеклопластиков зависит от температуры начала деструкции и интенсивности коксообразования.

**Ключевые слова:** стеклопластики, коксообразование, термическая деструкция, расслоение, разрушающее напряжение.

**Постановка проблемы.** При формовании полимерных композиционных материалов на грани распределения фаз (наполнитель-связующее) образуются остаточные напряжения в пограничных слоях, которые имеют существенное влияние не только на фактическую прочность и физико-механические свойства композита, но и на его горючесть [1].

При горении полимерного композиционного материала наблюдается эффект «гнета», то есть расслоение композита на грани распределения фаз, во время которого существенно увеличивается поверхность влияния теплового действия пламени. Этот эффект также присутствует и на начальных стадиях нагрева и зажигания.

В связи с этим, в данной работе проводится исследование критических температурных пределов начала расслоения стеклопластиков на основе промышленных полимеров в сравнении с альтернативными и устанавливается теоретическая зависимость температуры расслоения от термоупругих свойств композитов.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Разнообразные композиционные пластики существенно отличаются от других наполненных композиций взаимным влиянием фаз в пограничных слоях. При развитой поверхности распределения фаз (особенно при наполнении тонкими и профильными волокнами) объем межфазной зоны приближается к объему всего связующего. Взаимное влияние компонентов в межфазовой зоне определяется составом композита и условиями формования изделий.

Попытки оценить взаимное влияние компонентов на их механические свойства проводились неоднократно. Так, изучено повышение долгосрочной прочности при циклической нагрузке стеклянных воло-

кон после нанесения на их поверхность разнообразных связующих [2]. Исследовано также эффект дальнего действия разных наполнителей и характер взаимодействия в пограничном слое [3, 4]. Но учесть взаимное влияние компонентов, используя известные зависимости, невозможно.

При определении зависимостей основным допущением является прочность сцепления между компонентами пластика. В заданных условиях нагрузки обычно необходимым является крепкое сцепление связывающего с наполнителем, поскольку прочная адгезионная связь между компонентами пластика обеспечивает передачу максимальных расчетных напряжений на элементы наполнителя. В тех случаях, когда аппретирование повышает адгезионную прочность, наблюдается корреляция между адгезионной прочностью и разрушающим напряжением при растяжении [5]. Авторы работы [6] показали, что при достаточно большой адгезионной прочности, разрушение композита проходит вдоль волокон наполнителя по слою связывающего. То есть, возможно допустить, что расслоение армированного материала проходит при возникновении напряжения, которое равняется разрушающему напряжению при растяжении связывающего.

В работе [7] приведенная формула для расчета разрушающего напряжения при растяжении однонаправленного пластика, которая учитывает влияние физико-химических факторов, определяющих взаимодействие в пограничных слоях с помощью среднестатистических коэффициентов (1)

$$\sigma_{xx} = \alpha_{комп} [K_{\parallel} \sigma_{\sigma} V_{\sigma} + \sigma_c (1 - K_{\parallel} V_{\sigma})]. \quad (1)$$

где  $\alpha_{комп}$  – коэффициент отклонения от идеального адгезионного взаимодействия;  $K_{\parallel}$  – коэффициент степени отклонения направления волокон от направления нагрузки;  $\sigma_{\sigma}$ ,  $\sigma_c$  – разрушающие напряжения при растяжении волокна и связывающего соответственно;  $V_{\sigma}$ ,  $V_c$  – объем волокна и связывающего в композите соответственно.

Так, коэффициент  $\alpha_{комп}$  учитывает отклонение от идеального адгезионного взаимодействия, наличие окончательных напряжений и другие факторы. Экспериментально установлено, что для однонаправленных композиций на основе стекловолокна  $\alpha_{комп} = 0,7 - 0,9$ . Коэффициент  $K_{\parallel}$  учитывает степень отклонения волокон от направления нагрузки.

Для однонаправленного композита в случае расслоения (разрушения) под действием тепловой деформации разрушающие напряжения будут направлены в поперечном направлении к наполнителю. При таком направлении нагрузки коэффициент  $K_{\parallel} = 0$ , поэтому

$$\sigma_{xx} = \alpha_{комп} \sigma_c. \quad (2)$$

Исходя из приведенного выражения, можно прийти к выводу, что разрушающие напряжения во время зажигания совпадают с зависимостью от разрушающего напряжения при растяжении связующего.

Во время зажигания в результате разницы коэффициентов теплового расширения связующего и наполнителя возникает эффект расслоения композита, который приводит к существенному повышению площади теплового облучения пламени и, как следствие, к повышению скорости горения и выгорания, которое было отмечено в работе [8].

Известна зависимость между термоупругими свойствами составляющих композита и разрушающим напряжением [9]

$$\sigma_{терм} = E_{комп}(\alpha_c - \alpha_n) \cdot \Delta T, \quad (3)$$

где  $E_{комп}$  – модуль упругости композиционного материала;  $\alpha_c$ ,  $\alpha_n$  – коэффициенты линейного теплового расширения связующего и наполнителя соответственно;  $\Delta T$  – температура источника зажигания (разогрева), до которой на поверхности композита не начинается эффективное коксообразование.

**Постановка задачи и ее решение.** Цель работы – установить степень влияния температуры начала коксообразования и его интенсивности на потерю целостности и прочностных характеристик стеклопластика в условиях действия высоких температур.

Для использования формулы (3) необходимо сделать несколько допущений. Так как поведение композита рассматривается лишь на стадии разогрева в узком временном интервале и не учитывает процессы, которые возникают после зажигания – временем можно пренебречь. А так как в определенном интервале температур начинается заметная деструкция связующего и достаточное в массовом соотношении выделение коксового остатка, то есть изменяются упруго-прочностные характеристики и качественный состав композита, то единицу  $\Delta T$  максимальную принимаем равной 600 °С. При превышении рассмотренной температуры в связи с образованием на поверхности композита коксового слоя изменяется эффективное количество тепла, действующего на поверхность недеструктированного композита, то есть изменяется режим нагрева и, соответственно, – процесс расширения и расслоения стеклопластика под тепловым влиянием.

Уравнение (2) и (3) описывают зависимость разрушающего напряжения при поперечном расширении композиционного материала, но исходят из разных характеристик составляющих стеклопластика. Таким образом, получим выражение критического уровня напряжения в композите, при превышении которого наблюдается отслаивание связующего от наполнителя

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_p; \\ \alpha_{комп} \sigma_c &= E_{комп}(\alpha_c - \alpha_n) \cdot T. \end{aligned} \quad (4)$$

Из данного выражения можно получить уравнение для определения критического напряжения, которое приводит к расслоению композита во время разогрева и зажигания

$$\sigma_c^{кр} = \frac{E_{комп} (\alpha_c - \alpha_n) \cdot T}{\alpha_{комп}} \quad (5)$$

Информация относительно определения модуля упругости предоставлена в [10], где отмечено, что структура волокна почти не влияет на модуль упругости композита в целом. Так, рассматривая однонаправленный стекловолокнит на основе промышленного связывающего ЭД-20 и алюмоборосиликатного стекловолокна в качестве наполнителя, а также бромсодержащего связующего и эпоксицированного динафтола было экспериментально определено, что модуль упругости композита изменяется в пределах 80000-82000 МПа. Также отмечено, что колебание этой характеристики в пределах 2 % при испытании композитов на растяжение (табл. 1) обусловленные методикой испытания.

**Табл. 1. Влияние состава композита на модуль упругости при растяжении однонаправленного стекловолокнита**

| Объемное содержимое, % |           |      | Модуль упругости при растяжении |                    |     |
|------------------------|-----------|------|---------------------------------|--------------------|-----|
| Наполнитель            | Связующее | Поры | Пластик, МПа                    | Волокно в пластике |     |
|                        |           |      |                                 | МПа                | %   |
| 62,7                   | 34,2      | 3,1  | 51300                           | 80000              | 100 |
| 62,5                   | 34,6      | 2,9  | 53100                           | 80500              |     |
| 64,0                   | 34,2      | 1,8  | 51000                           | 80900              |     |
| 61,6                   | 36,0      | 2,4  | 50500                           | 80100              |     |
| 62,0                   | 36,0      | 2,0  | 50600                           | 81000              |     |

По данным [5] разрушающее напряжение при растягивании ЭДТ-10 и меламиноформальдегидных полимеров находится в пределах 60-100 МПа, в зависимости от режима отверждения связующего.

При проведении эксперимента использовались образцы стеклонаполненного композита на основе эпоксидной смолы ЭДТ-10 и параллельно меламиноформальдегидной смолы. В качестве наполнителя использовалось алюмоборосиликатное стекловолокно со степенью наполнения 62-63 %. Тепловое действие на поверхность образца осуществляли с помощью прижатой к образцу плоской дюралевой пластины с толщиной 1,5 мм, которая постепенно дискретно нагревалась в диапазоне температур 20-600 °С.

В некоторый момент нагретая пластина приводилась в прикосновение с поверхностью образцу. Через 15 с она отводилась. При этом до температуры 80-100 °С в случае с композитом на основе смолы ЭД-20 никаких изменений не регистрировалось. Для стеклопластика на основе бромсодержащего связующего такое же поведение было присуще до температуры 280-300 °С, и для эпоксицированного динафтола до

температуры 270-290 (рис. 1). При превышении вышеупомянутых температур на боковой поверхности образцов визуально наблюдалось расширение материала и отслаивание связующего от волокнистого наполнителя, что хорошо подтверждает расчетные данные.

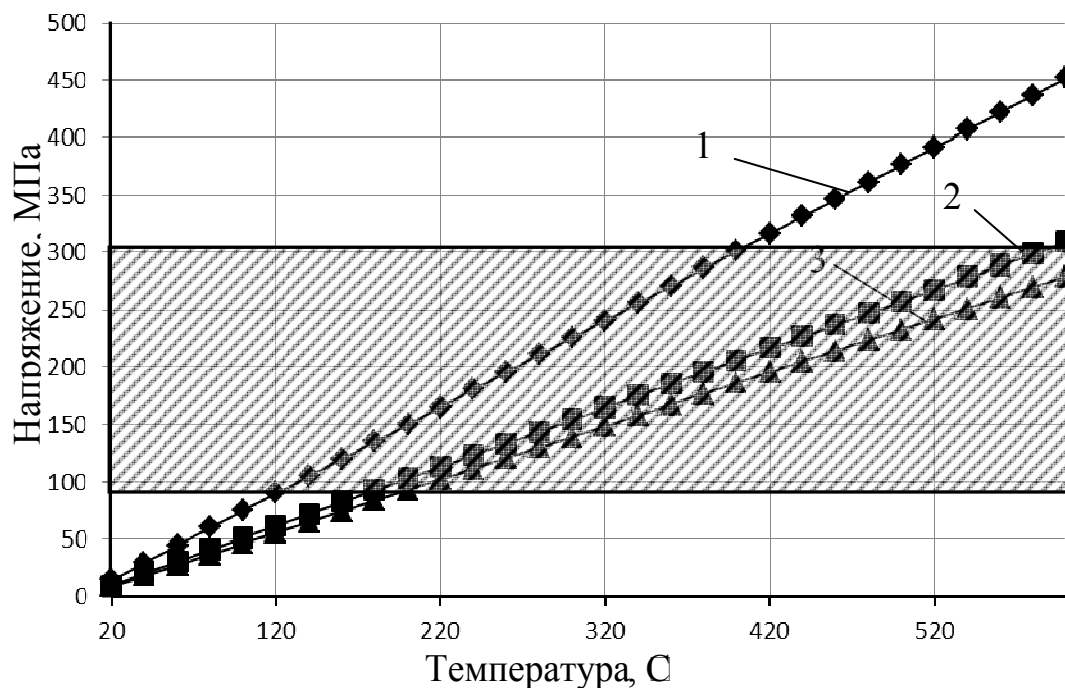


Рис. 1. Теоретические значения напряжения от температуры краткосрочного нагрева для композитов на основе: 1 – ЭД-20; 2 – бромсодержащего связующего; 3 – эпоксицированного динатфтола

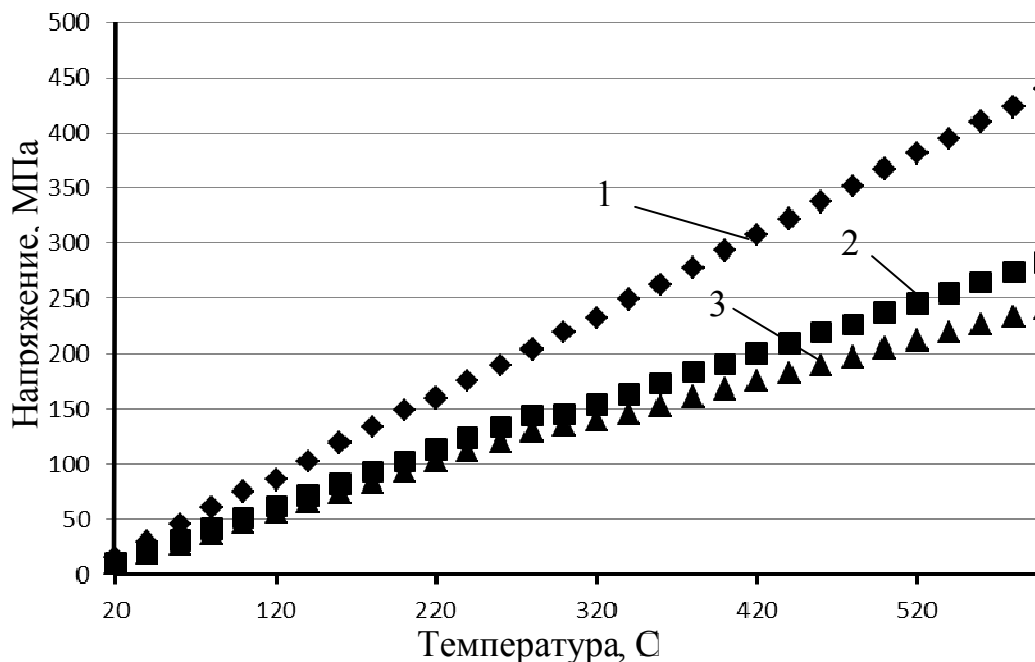


Рис. 2. Экспериментальные значения напряжения от температуры краткосрочного нагрева для композитов на основе: 1 – ЭД-20; 2 – бромсодержащего связующего; 3 – эпоксицированного динатфтола

Однако, при нагреве образцов композитов до температуры 200-400 °С наблюдался эффект образования коксового остатка на поверхности и потеря закономерности расслоения материала (рис. 2). Как видно из предоставленных данных, закономерность повышения напряжения в стеклопластиках меняется. Причем у композитов на основе бромсодержащего связующего, а также эпоксицирированного динафтола характер изменения выражен более ярко.

**Табл. 2. Характеристики процесса деструкции полиэпоксидных связующих**

| Диглицидиловый эфир      | Характеристические температуры<br>(данные ТГ и ДТГ), °С* |                   |                     | Количество коксового остатка, % |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------------------|
|                          | T <sub>н.р.</sub>                                        | T <sub>н.к.</sub> | T <sub>н.и.к.</sub> |                                 |
| бромсодержащее связующее | 280                                                      | 480               | 540                 | 19                              |
| динафтола                | 270                                                      | 440               | 520                 | 41                              |

Примечание. \* T<sub>н.р.</sub> – температура начала интенсивного разложения (при потере массы 10%); T<sub>н.к.</sub> – температура начала коксообразования; T<sub>н.и.к.</sub> – температура начала интенсивного коксообразования.

Исходя из данных о деструкции полимеров (табл. 2), можно сделать вывод, что характер нарастания напряжения в стеклопластиках изменился при достижении температуры интенсивной деструкции и коксования.

**Выводы.** В работе установлена теоретическая зависимость возникновения эффекта расслоения материала в зависимости от термоупругих характеристик элементов композиционного материала до температур начала интенсивной деструкции материала. Экспериментальными данными подтверждено, что с началом интенсивного коксообразования закономерность разрушения материала меняется, при этом имеется зависимость от интенсивности коксообразования.

Сравнительный анализ показал, что композит на основе эпоксицирированного динафтола, несмотря на достигнутые в нем высокие внутренние напряжения, сохраняет целостность в более широком температурном интервале по сравнению с приведенными промышленными аналогами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Билым П.А. Изменение состояния эпоксицирированного связующего в композиционном материале под действием контактной поляризации / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, В.С. Нехаев, К.А. Афанасенко // Вестник НТУ «ХПИ». Сб. науч. тр. Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология», Харьков: НТУ «ХПИ» 2005. – Вып. 14. – С. 155-159.

2. Холистер Г.С., Томас К. Материалы, упрочненные волокнами // Пер. с англ. Под ред. В.С. Ивановой.- М.: Металлургия., 1969.- 149 с.
3. Соколова Т.И. Успехи химии и физики полимеров. // Татьяна Ивановна Соколова. – М.: Химия, 1970. – С. 232-251.
4. Соломко В.П. Вязкоупругие свойства полимеров // Механика полимеров, 1970, № 6, С. 1031-1041.
5. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. // Галина Даниловна Андреевская. – М.: Наука, 1966.- 370 с.
6. Шустер Д., Скала Э. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы // Пер. с англ. Под ред. А.Т. Туманова.- М.: Мир, 1973.- С. 379-411.
7. Зайцев Г.П., Стреляев В.С. Расчет на прочность конструктивных элементов из стеклопластиков. – М.: Машиностроение, 1970. – 117с.
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. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1974. - 304 с.
10. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. - 512 с.

К.А. Афанасенко, О.П. Михайлюк

**Вплив термічної деструкції і інтенсивності коксоутворення на розшарування склопластиків в умовах підвищених температур**

За термопружними властивостями полімерних композиційних матеріалів запропоновано вираження для розрахунку температури початку розшарування композиту, знайдена залежність руйнівної напруги в моношаровому склопластику від температури нагріву. Встановлено, що подальша інтенсивність розшарування і руйнування склопластиків залежить від температури початку деструкції і інтенсивності коксоутворення.

**Ключові слова:** склопластики, коксоутворення, термічна деструкція, розшарування, руйнуюча напруга.

К.А. Afanasenko, O.P. Mikhailiuk

**Influence of thermal destruction and intensity of coke formation on fibreglasses stratification in the conditions of increased temperatures**

According to the thermal-and-elastic properties of polymeric composite materials the expression for calculation of temperature of the composite stratification initial stage is offered, it is found the dependence of a breaking point in mono-layered fibreglass from heating temperature. It is established that further intensity of stratification and destructions of fibreglasses depends on initial stage destruction temperature and intensity of coke formation.

**Keywords:** fibreglasses, coke formation, thermal destruction, stratification, breaking point.