

УДК: 614.841.41

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ СТЕКЛОВОЛОКНОМ

Кудряшов В.А.*, к.т.н., доцент, Дробыш А.С.*, Соловьянчик А.М.**

* Командно-инженерный институт МЧС Республики Беларусь

** Белорусский государственный университет

e-mail: vadmud@gmail.ru

Ввиду малого количества информации об огнестойкости полиэфирных пластиков, было проведено комплексное исследование их горючести, температуростойкости, прочности и огнестойкости, на основании проведенных исследований разработан экспериментальный образец композитной конструкции, позволяющей обеспечить требуемую огнестойкость композитных материалов для их использования в качестве конструктивных элементов зданий.

Due to the small amount of information on the fire resistance of polyester plastics, had conducted a comprehensive study of their flammability, heat resistance, durability and fire resistance, based on the research developed an experimental model of composite structure, provides the required fire resistance of composite materials for use as structural building elements.

(Поступила в редакцию 1 января 2014 г.)

Введение. Проведена комплексная оценка температуростойкости [1] и огнестойкости композитных материалов, армированных стекловолокном, на основе изофталевой смолы. Осуществлена серия экспериментальных исследований по моделированию воздействия, как открытого пламени, так и источника излучения на образцы композитного материала. На основе проведенных исследований разработаны экспериментальные образцы с огнезащитой для оценки огнестойкости. Композитные строительные материалы на основе полиэфирных смол являются новыми, поэтому для каждого вида экспериментального исследования были использованы существующие методики с дополнениями.

Результаты исследований по оценке горючести и температуростойкости композитных материалов. Дополнение базовых методик испытаний обеспечило получения значительного количества данных, позволяющих оценивать поведение при повышенных температурах композитных материалов. Результаты всех испытаний при количестве образцов более четырех подвергались статистической обработке по ГОСТ 8-207 [2].

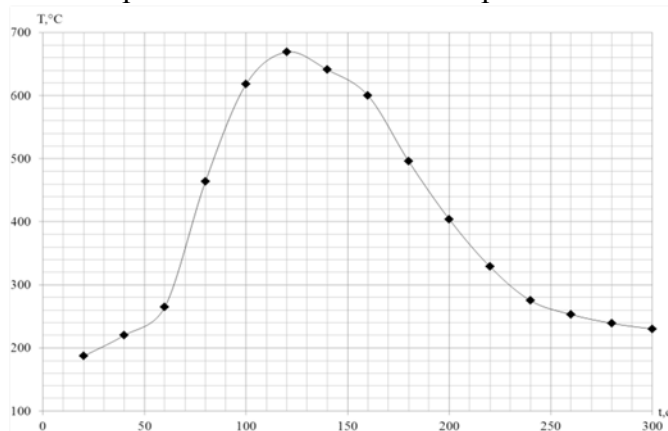


Рисунок 1 – Зависимость температуры дымовых газов при испытании материала на горючесть

На рис. 1 представлена зависимость температуры дымовых газов во время испытаний образцов композитного материала на горючесть по ГОСТ 12.1.044 [3].

Из графика видно, что температура дымовых газов во время испытаний поднялась на 500 °С в по сравнению с исходной температурой горения дымовых газов газовой горелки. Достижение максимальной температуры произошло в течение 2 минут. Масса образцов после испытаний не превысила 35 % от первоначальной массы.

Вышеизложенные факты позволяют утверждать, что композитные материалы, армированные стекловолокном, на основе изофталевой смолы, следует классифицировать как горючие материалы средней воспламеняемости по ГОСТ 12.1.044 [3]. Изучение угольных остатков материала показало, что в течение трех минут прямого огневого воздействия газовой горелки полимерная составляющая подвергается пиролизу в полном объеме.

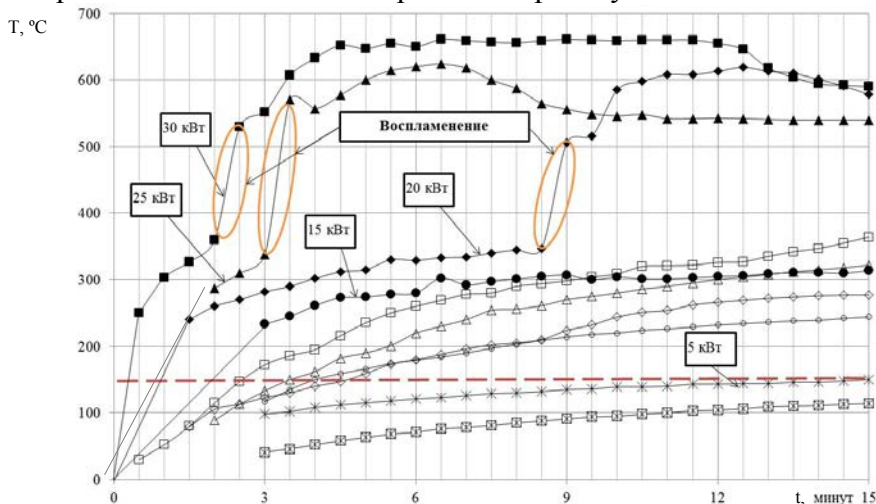


Рисунок 2 – Зависимость температуры на обогреваемой (заштрихованные маркеры) и необогреваемой (незаштрихованные маркеры) стороне образцов

На рис. 2 представлены результаты испытаний по оценке воспламеняемости согласно ГОСТ 30402 [4] и температуростойкости. Результаты испытаний свидетельствуют, что при малом тепловом потоке (5 кВт) температура на поверхности образца к окончанию испытаний выходила на стационарный режим, в то время как при среднем тепловом потоке (15 кВт) температура образца постоянно возрастала, при этом происходило обугливание материала. При высоких тепловых потоках (20...30 кВт) происходил резкий разогрев и воспламенение продуктов пиролиза композитного материала. Воспламенение всех образцов зафиксировано при температуре не более 300 °С.

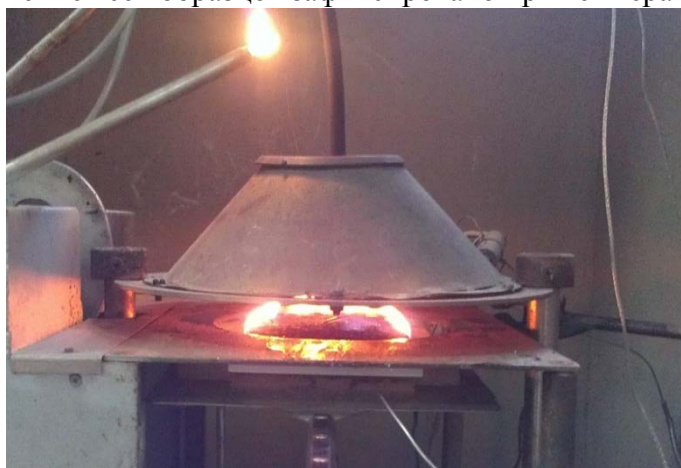


Рисунок 3 – Общий вид испытаний по оценке воспламеняемости

На рис. 3 представлен общий вид испытаний на установке по определению способности к воспламенению строительных изделий при одновременном воздействии лучистого теплового потока и открытого пламени от источника зажигания. Видно, что за

вспышкой и непродолжительным пламенным горением последовало обугливание материала, которое в последствии затрудняло процесс пламенного горения.

Во время испытаний для всех образцов при температуре порядка 150 °С было зафиксировано расслаивание, которое сопровождалось характерным звуком. Так как растрескивание не происходило во время испытаний образцов на горючесть, при которых материал полностью подвергался резкому тепловому воздействию, можно сделать предположение, что причиной растрескивания служила разность температурных деформаций нагретых слоев материала в середине образца и не нагретых по периметру. Ввиду того, что при реальных пожарах равномерный прогрев конструкций маловероятен, то указанная температура может быть принята в качестве критерия огнестойкости, так как расслоение композитного материала ведет к быстрой потере его прочностных характеристик. При этом, в соответствии с графиком, представленном на рис. 2, температура, при которой начинаются самоускоряющиеся процессы пиролиза полимера составляет не менее 200 °С. Таким образом, приняв температуру 150 °С в качестве критической, обеспечивается необходимый запас до начала термического разложения материала. В соответствии с рис. 2 и ГОСТ 30402 [4] композитные материалы, армированные стекловолокном, на основе изофталевой смолы следует относить к умеренно воспламеняемым с группой воспламеняемости В2.

Результаты испытаний по оценке огнезащитной эффективности. Так как композитные материалы при непродолжительном огневом воздействии разлагаются практически полностью с остатками негорючего стекловолокна, требуемая минимальная огнестойкость в диапазоне 15...30 минут может быть обеспечена только с дополнительной огнезащитой. При этом огнезащитная эффективность должна быть достаточной для поддержания температуры внутри материала в пределах критической температуры, принятой на уровне 150 °С.

Испытания проводили на двух различных установках по определению огнезащитной эффективности – как для древесины, так и для металла. С учетом сложностей технологического производства материалов, изменения в химический состав полимера композитного материала не рассматривались. Ввиду высокой плотности, составляющей 1 900 кг/м³ и твердости, огнезащитные пропитки также не рассматривались. В качестве предполагаемой огнезащиты принято 2 вида: огнезащитное лакокрасочное покрытие и конструктивная огнезащита.



Рисунок 4 – Общий вид экспериментальных исследований по ГОСТ 16363

В опыте по оценке огнезащитной эффективности покрытий по ГОСТ 16363 [5] ввиду особенностей исходной методики и малой мощности стандартной газовой горелки испытывали только огнезащитное лакокрасочное вспучивающееся покрытие типа «Силотерм». Указанное покрытие основано на органических растворителях, что

обеспечивало достаточную адгезию при максимальном количестве слоев. Всего на образец наносили 7 слоев огнезащитного лакокрасочного покрытия суммарной толщиной 2,0...3,0 мм. На рис. 4 представлен общий вид экспериментальных исследований.

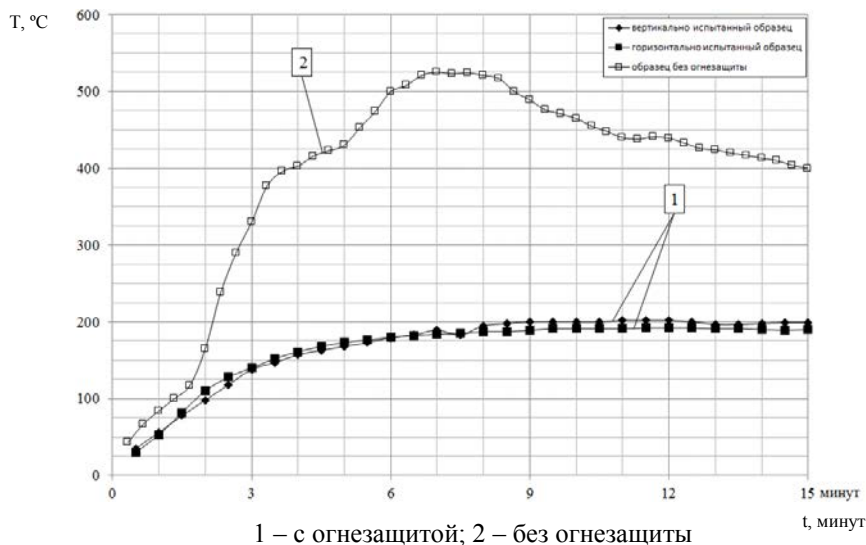


Рисунок 5 – График зависимости прогрева образца во время испытаний по ГОСТ 16363

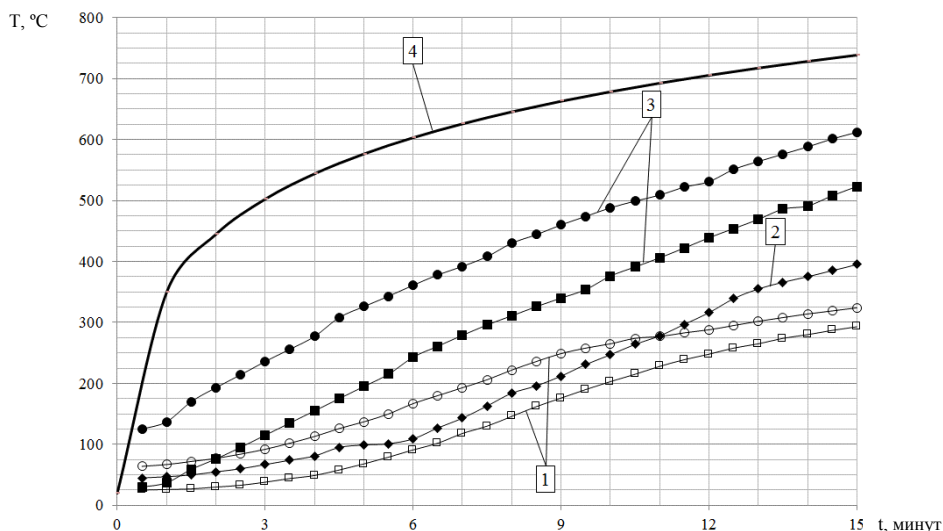
На рис. 5 представлена зависимость прогрева образцов композитных материалов с использованием огнезащитного лакокрасочного покрытия (1) и без него (2). Материалы с огнезащитным покрытием подвергались воздействию открытого пламени как в вертикальном, так и в горизонтальном положении. Из рис. 5 видно, что ориентация в пространстве практически не влияет на прогрев материала с огнезащитой. В соответствии с собственными характеристиками покрытия «Силотерм», его сработка в виде образования вспученного угольного остатка происходит при температуре около 300 °С. При резком тепловом ударе открытого пламени с температурой 800 °С этот процесс начинается практически от начала огневого воздействия на образец. При этом скорость образования вспученного угольного остатка в соответствии с рис. 5 оказалась достаточной для перехода процесса нагрева композитного материала в стационарный режим на уровне 200 °С.



Рисунок 6 – Общий вид после испытаний по СТБ 11.03.02 [6]

В соответствии с данными по оценке критической температуры композитного материала на уровне 150 °С, огнезащитной эффективности вспучивающегося лакокрасочного покрытия явно недостаточно. Однако, для получения наиболее полной

картины обеспечения огнезащитной эффективности для покрытия «Силотерм» были проведены испытания также на установке по огнезащитной эффективности металла. Общий вид испытаний представлен на рис. 6.



1 – температура внутри образца с огнезащитой; 2 – температура внутри образца без огнезащиты; 3 – температура в печи; 4 – стандартная температурная зависимость

Рисунок 7 – График зависимости прогрева образца во время испытаний по СТБ 11.03.02

Из рис. 7 видно, что температура во время испытаний повышалась по линейному закону и составила 600 °C на 15 минуте, что ниже стандартной температурной кривой. Во многом ввиду низкой скорости нарастания температуры, фактически, отсутствия теплового удара, вспучивание огнезащиты произошло практически одновременно с прогревом самого образца до температуры 250...300 °C. При этом остановка роста температуры не наблюдалась, что можно объяснить наличием внутреннего источника выделения тепла ввиду протекания процессов термического пиролиза. Таким образом, вспучивающее огнезащитное лакокрасочное покрытие типа «Силотерм» не способно обеспечить огнестойкость композитного материала на минимальном уровне – 15 минут.

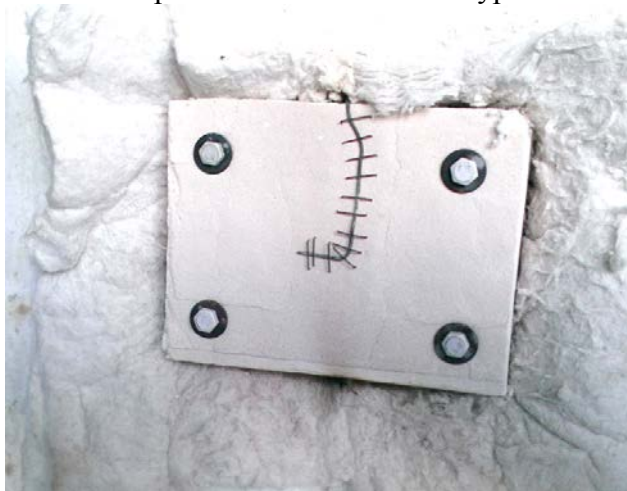


Рисунок 8 – Общий вид испытаний с конструктивной огнезащитой

Логичным этапом дальнейших исследований по выбору оптимальной огнезащиты были испытания конструкционных облицовок. В качестве огнезащиты приняты два материала на гипсовом вяжущем – обычные гипсокартонные листы толщиной 12,5 мм и огнестойкие гипсоволокнистые плиты типа Knauf Fireboard толщиной 25,0 мм. Общий вид испытаний с конструктивной огнезащитой представлен на рис. 8.

На рис. 9 представлены результаты испытаний огнезащитной эффективности конструктивной огнезащиты. Видно, что благодаря гипсовому вяжущему температура на защищаемом образце композитного материала медленно достигает температуры выше 100 °С, после чего скорость роста температуры увеличивается более чем в 2 раза. Во многом это обусловлено содержанием физически связанной влаги, которая, испаряясь, потребляет основной тепловой поток, не позволяя прогреваться защищаемому материалу. Как результат, требуемая температура до 150 °С на защищаемом образце обеспечена в течение 15 минут испытаний для образца, защищенного гипсокартонным листом толщиной 12,5 мм и в течение 30 минут испытаний для образца, защищенного гипсоволокнистой плитой типа Knauf Fireboard толщиной 25,0 мм. Следует отметить, что в последствии, во время остывания печи, температура образцов продолжала нарастать, что привело к частичному обугливанию композитного материала. Однако указанное обугливание в соответствии с данными предыдущих опытов и данными графика 9 могло произойти только после окончания испытаний.

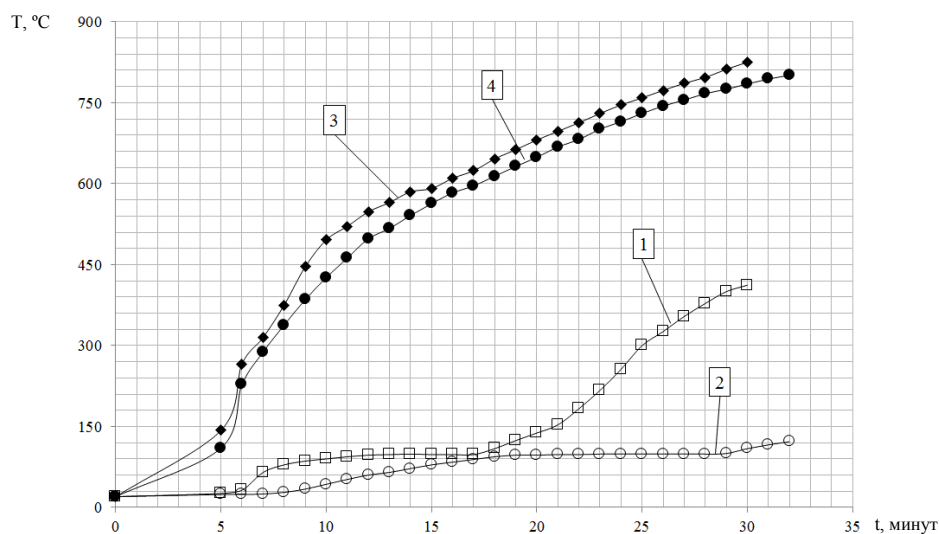


Рисунок 9 – Зависимость температуры на поверхности образца, защищенного гипсокартоном 12,5 мм (1), Knauf Fireboard 25 мм (2) в сопоставлении с температурой, соответственно, на обогреваемой поверхности гипсокартона (3) и Knauf Fireboard (4)

Диаграмма деформирования композитного материала. Обработка данных серии экспериментальных исследований по оценке прочности и деформативности композитного материала на основе изофталевой смолы, армированного стекловолокном, показала, что прочность образцов на растяжение приблизительно в два раза превышала прочность образцов на сжатие. Такая зависимость характерна и для нормальных условий. Кроме того, материал проявил существенную анизотропию свойств – прочность на сжатие и растяжение вдоль волокон приблизительно в 2...3 раза превышала соответствующую прочность поперек волокон. Провести испытания в третьем направлении, поперек слоев стекловолокна не представлялось возможным ввиду ограниченной номенклатуры изделий, представленных на испытания. Общий вид испытаний при нормальной температуре представлен на рис. 10.

Различие в прочностных характеристиках при сжатии и растяжении может быть обусловлено как особенностями внутреннего строения композитного материала, так и технологическими особенностями производства. Очевидно, что при испытаниях на растяжение использовали пластины из композитного материала, армированные плоскими холстами из стекловолокна, образующими своеобразный композитный «пирог». При испытаниях на сжатие использовали стержни, армированные волокнами, ориентированными вдоль оси стержня, равномерно распределенные по сечению.



Рисунок 10 – Общий вид прочностных испытаний в нормальных условиях

Приведенные предположения подтверждаются также характером разрушения образцов (рис. 11). При растяжении, разрушение материала проходило в результате образования поперечной трещины в полимерной матрице, что приводило к проскальзыванию слоев стекловолокна относительно трещины с последующим расслоением «пирога» и разрывом стекловолокна, не связанного полимерной матрицей. При сжатии разрушение сопровождалось расслоением образца на отдельные композитные стержневые элементы без расслоения на матрицу/стекловолокно. Указанные процессы, только при значительно меньших напряжениях наблюдались и при испытаниях в поперечном направлении.

В испытаниях на прочность дополнительно определен коэффициент Пуассона, составивший 0,2 для композитного стеклопластика на основе изофталевой смолы.

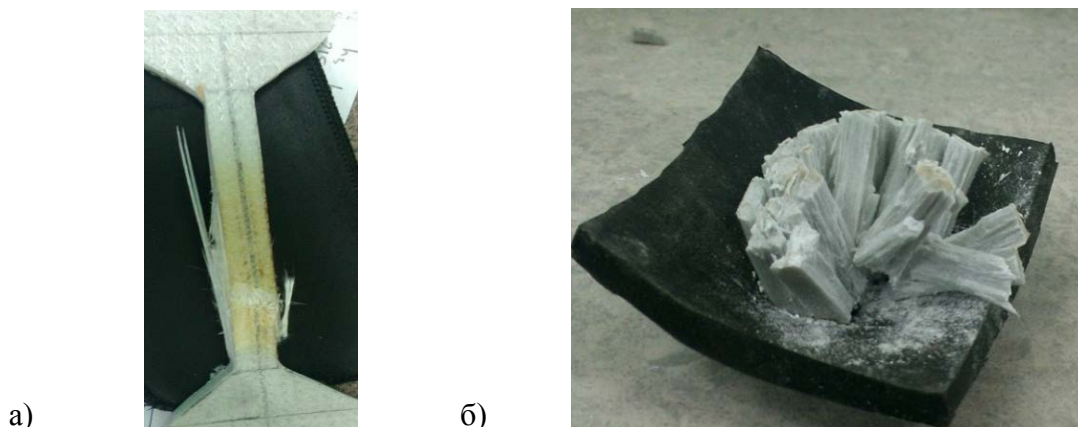


Рисунок 11 – Характер разрушения образца при растяжении (а) и сжатии (б)

Прочностные испытания образцов композитного материала при повышенной температуре (температура составляла не менее 150 °С – рис. 12) показали, что характер разрушения материала такой же как и в нормальных условиях, но достигается при меньших напряжениях. При этом, как это выявлено при испытаниях на установке с моделированием теплового потока пожара, при повышенной температуре изофталевый полимер проявляет термореактивные свойства, т. е. не подвержен размягчению. Деформации разрушения при повышенной температуре, как правило, были ниже деформаций при нормальных условиях.

Снижение предельных напряжений и деформаций при повышенной температуре во многом обусловлено сложными процессами теплового расширения с частичной термоусадкой слоев, подвергшихся поверхностному пиролизу, что в конечном итоге сказалось на адгезии волокон и полимера.



Рисунок 12 – Общий вид прочностных испытаний при повышенной температуре

Основные параметры диаграммы деформирования композитного стеклопластика на основе изофталевой смолы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты прочностных испытаний композита

		Растяжение		Сжатие	
		вдоль волокон	поперек волокон	вдоль волокон	поперек волокон
Прочность, МПа	20 °С	380,0	120,0	200,0	30,0
	150 °С	240,0	40,0	55,0	–
Модуль упругости, ГПа	20 °С	9,0	2,0	1,9	0,6
	150 °С	6,3	0,6	1,2	–

Заключение. Полученные данные позволили разработать экспериментальный образец композитной конструкции на основе профиля полимерного двутаврового, изготовленного на основе изофталевой смолы, непрерывно армированной стекловолокном, с системой конструктивной огнезащиты по ТУ ВУ 101208195.002-2013 [7] с использованием минераловатных теплоизоляционных плит «Paroc eXtra» толщиной 50 мм и плит отделочных огнестойких «Knauf Fireboard» толщиной 25 мм.

Данные по результатам испытаний использовали для разработки рекомендаций по применению полимерных композитных материалов, армированных стекловолокном, на основе изофталевой смолы, исходя из их огнестойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Немец Я., Серенсен С.В., Стреляев В.С. Прочность пластмасс / Я. Немец, С.В. Серенсен, В.С. Стреляев – М.: Машиностроение, 1970. – 335 с.
2. ГОСТ 8-207-76 Межгосударственный стандарт. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. – Введ. 01.01.1977 – М.: Издательство стандартов, 1977 – 10 с.
3. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения – Введ. 01.01.1991 г. – М.: ФГУП ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко, 1991. – 104 с.
4. ГОСТ 30402-96. Материалы строительные. Методы испытания на воспламеняемость – Введ. 30.03.1997 г. – М.: ФГУП ЦНИИСК им. В.А. Кучеренко, 1997. – 27 с.
5. ГОСТ 16363-98. Межгосударственный стандарт. Средства огнезащитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств. – Введ. 01.07.1999 г. – Взамен ГОСТ 16363-76. – М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. – 11 с.
6. СТБ 11.03.02-2010. Система стандартов пожарной безопасности. Средства огнезащитные. Общие технические требования и методы испытаний – Введ. 20.10.2010 г. – Минск: Госстандарт, 2010. – 40 с.
7. ТУ ВУ 101208195.002-2013. Технические условия Республики Беларусь. Термостойкие обшивки строительных конструкций – Введ. 24.05.2013 – ООО «ГЕНТАС-М» г. Минск.