



УДК 678.8

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ ФАКТОРОВ  
КЛИМАТА НА ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Н.С. Скрылёв

О.С. Вольный

В.И. Постнов

*доктор технических наук*

С.Л. Барботько

*кандидат технических наук*

**Сентябрь 2013**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,  
№9, 2013 г.

УДК 678.8

*Н.С. Скрылёв, О.С. Вольный, В.И. Постнов, С.Л. Барботько*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ ФАКТОРОВ КЛИМАТА НА ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Проведены исследования по влиянию теплового старения на характеристики пожарной безопасности стеклопластиков на различных типах полимерной матрицы. Показано отсутствие ухудшения измеренных характеристик пожарной безопасности при выбранных условиях теплового старения на испытанные типы материалов.*

**Ключевые слова:** *полимерный композиционный материал, пожарная безопасность, тепловое старение.*

*N.S. Skrylyov, O.S. Volnyj, V.I. Postnov, S.L. Barbotko*

## **RESEARCH OF INFLUENCE OF ENVIRONMENT'S THERMAL FACTORS ON FIRE SAFETY CHARACTERISTICS DRIFT OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS**

*Researches on influence of thermal ageing on characteristics of fire safety of fibreglasses on various types of a polymeric matrix have been lead. Absence of deterioration of the measured characteristics of fire safety under the chosen conditions of thermal ageing on the tested types of materials has been shown.*

**Key words:** *polymeric composite materials, fire safety, heat aging.*

Для полимерных материалов характеристики пожарной безопасности являются одними из основных, принимаемых во внимание при оценке возможности их применения в конструкции изделий. Для материалов строительного назначения – это нормы пожарной безопасности (НПБ 244-97) [1]. Аналогичные нормативные документы имеются для материалов, используемых в транспортной отрасли (ж/д, автомобильный, кораблестроение, авиация). Так, в случае авиационной техники транспортного назначения пожарная безопасность материалов нормируется главой 25 Авиационных правил [2].

В случае применения материалов для изготовления внешнего контура изделий, необходимо быть уверенным, что в течение назначенного срока эксплуатации изменение служебных характеристик материалов не превышает принятые допуски. Для материалов, эксплуатирующихся в условиях воздействия факторов внешней среды, это прежде всего климатическое воздействие (повышенные и пониженные температуры, влажность, осадки, солнечное излучение). Для авиационной техники дополнительным существенным воздействием являются многократные резкие изменения температуры с амплитудой, превышающей 100°C, и минимальными значениями вплоть до -60°C.

В процессе воздействия факторов внешней среды происходит изменение структуры полимерной матрицы, включающее разрывы в основной цепи полимера, элиминацию боковых групп, деструкцию или образование новых поперечных связей, миграцию на поверхность, вымывание или деструкцию низкомолекулярных продуктов (пластификаторы, наполнители, антипирены и др.). Изменения в структуре и химическом составе полимерной матрицы приводят к снижению физико-механических и других служебных характеристик [3]. Имеются данные, что в процессе длительного воздействия климатических факторов изменяются и характеристики пожарной безопасности [4], необходимость контроля характеристик пожаробезопасности в условиях воздействия факторов климата отмечена в работе [5]. В ряде случаев это изменение может носить нелинейный, в том числе циклический, характер [6].

Материалы, используемые для изготовления внешнего контура авиационной техники, имеют защитное покрытие, предотвращающее воздействие солнечного света (особенно его коротковолновой УФ составляющей) на полимерную матрицу. В работе [7] показано, что в первом приближении изменение в течение 20 лет эксплуатации характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ), использованных для изготовления стабилизаторов самолета В-737, может быть смоделировано тепловым старением материала.

Проведение исследований с целью повышения пожарной безопасности авиационной техники является одной из основных задач при разработке и квалификации материалов [8].

Целью данной работы являлось исследование возможного влияния тепловых факторов эксплуатации на характеристики пожарной безопасности стеклопластиков, изготовленных на основе полимерных матриц различной химической природы.

## Материалы, оборудование и методики проведения испытаний

Пожарная безопасность полимерных материалов зависит от химического состава полимерной матрицы, вида наполнителя, содержания связующего, структуры материала и ряда других факторов [9–11].

Для проведения исследований выбраны полимерные матрицы различной химической природы, широко используемые в авиационной или других отраслях промышленности:

- эпоксидная смола холодного отверждения ЭД-20;
- эпоксидная смола горячего отверждения ЭДТ-69;
- фенольная смола ФПР-520;
- полиэфирная смола F805TF.

Согласно требованиям нормативной документации на материалы, изготовлены образцы стеклопластиков. Сведения о составе образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и свойства образцов из стеклопластиков на различных основах

Свойства	Значения свойств материала на основе			
	эпоксидной смолы		фенольной смолы ФПР-520	полиэфирной смолы F805TF
	холодного отверждения ЭД-20	горячего отверждения ЭДТ-69Н		
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	1623	1597	1621	1438
Толщина образца, мм	1,4	1,1	1,2	1,2
Содержание связующего, %	28,5	27,4	28,4	19,3
Наполнитель	Стеклоткань Т-10-80			
Количество слоев наполнителя	4			

Характеристики пожарной безопасности полимерных материалов, используемых для изготовления внешнего контура авиационной техники, в настоящее время государственными документами не нормируются, поэтому оценку пожаробезопасности исходных материалов и после воздействия тепловых факторов проводили согласно методам, используемым для квалификации материалов внутренней отделки самолетов транспортной категории:

- горючесть (АП-25 Приложение F, Часть I, ОСТ 1 90094–79);
- дымообразующая способность (АП-25 Приложение F, Часть V, ГОСТ 24632–81);
- тепловыделение при горении (АП-25 Приложение F, Часть IV).

Подробное обоснование используемых методов проведения испытаний приведено в работах [12–14].

Для испытаний по определению горючести используется огневая камера (зарубежный аналог – ANSI/ASTM F501-77). Образцы устанавливаются вертикально и поджигаются снизу пламенем газовой лабораторной горелки Бунзена в течение 12 или 60 с, высота пламени горелки составляет 38 мм. Контролируемые параметры – продолжительность остаточного (самостоятельного) горения после удаления источника воспламенения, максимальная длина поврежденной (обугленной) части, наличие и продолжительность горения падающих капель.

Испытания по определению дымообразующей способности выполняли согласно ГОСТ 24632–81 (зарубежные аналоги – ASTM E662-09, F814-84b). Испытания проводят в двух режимах – пиролиз (воздействие теплового потока) и горение (воздействие теплового потока и пламени пилотной горелки). Величина теплового потока на образец при проведении всех испытаний постоянна и равна  $25 \text{ кВт/м}^2$ . При проведении испытаний используются образцы размером  $75 \times 75$  мм. Величина оптической плотности образующегося в объеме герметичной испытательной камеры дыма соотносится с длиной светового пути и площадью экспонируемой поверхности образца, поэтому регистрируемые параметры (удельная оптическая плотность дыма за 2 и 4 мин и максимальная, достигаемая в процессе эксперимента) являются безразмерными. В данной работе использовали дымовую камеру модели SD#1 производства фирмы Govmark (США), снабженную компьютеризированной системой регистрации, сбора и обработки данных.

Измерение характеристик тепловыделения при горении проводили при помощи модифицированного проточного калориметра типа OSU (ASTM E906M-10, Configuration A), работающего по принципу измерения температуры продуваемого через прибор воздуха. Для проведения испытаний используются образцы размером  $150 \times 150$  мм. Согласно требованиям авиационных норм, испытания по определению тепловыделения проводят при падающем тепловом потоке на образец  $35 \text{ кВт/м}^2$ . Регистрируемыми параметрами являются максимальная интенсивность выделения тепла ( $\text{кВт/м}^2$ ) и общее количество выделившегося тепла за заданный интервал времени ( $\text{кВт} \cdot \text{мин/м}^2$ )\*.

---

\*  $1 \text{ (кВт} \cdot \text{мин)/м}^2 = 0,06 \text{ МДж/м}^2$ ; согласно Авиационным правилам, нормируется общее количество выделившегося тепла за первые 2 мин испытания; продолжительность испытания составляет 5 мин.

Согласно требованиям Авиационных норм, толщина испытываемых на пожаробезопасность образцов должна быть равной толщине материала, применяемого в изделии. Так как в различных элементах конструкции могут использоваться материалы различной толщины, то для удобства сопоставления получаемых результатов при проведении испытаний было принято решение использовать образцы материалов одинаковой толщины – около 1 мм.

Перед проведением испытаний на пожаробезопасность образцы термостатировали при следующих условиях: относительная влажность  $(50\pm 5)\%$ , температура  $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ , продолжительность не менее 24 ч. При проведении исследований для каждого вида испытаний использовали по 3 параллельных образца.

Проведение натурной экспозиции образцов материалов требует выполнения эксперимента большой длительности (5–10–20 лет). Согласно [7], 20-летняя эксплуатация ПКМ на основе эпоксидного связующего в составе внешнего контура авиационной техники эквивалентна тепловому старению при  $120^\circ\text{C}$  в течение 3000 ч.

Полимерные матрицы различной химической природы для адекватного моделирования натурной экспозиции определенной климатической зоны требуют выполнения теплового ресурсного старения при различных температурах и в течение различных временных интервалов. Но с целью сопоставимости результатов ускоренного теплового старения всех исследуемых типов композиционных материалов было решено проводить тепловую экспозицию при одинаковых температурно-временных условиях. В качестве первого приближения по оценке влияния фактора теплового ресурсного старения на характеристики образцов материалов выбран режим экспонирования в течение 2000 ч при температуре  $120^\circ\text{C}$ .

Полученные результаты испытаний исходных образцов и образцов после ресурсного теплового старения приведены в табл. 2 и на рис. 1–3.

Характеристики\* пожарной опасности стеклопластиков

Связующее	Характеристика образца	Горючесть		Дымообразование			Тепловыделение	
		$\tau_{\text{ост}}, \text{с}$	$l_{\text{пр}}, \text{мм}$	$D_2$	$D_4$	$D_{\text{max}}$	$HRR_{\text{max}}, \text{кВт/м}^2$	$THR_2, (\text{кВт}\cdot\text{мин})/\text{м}^2$
ЭД-20	В исходном состоянии	48 (горел)	ПН**	175/63	184/177	187/241	225	170
	После теплового старения	7 (горел)	ПН	109/19	130/71	132/222	207	172
ЭДТ-69Н	В исходном состоянии	0	110	205/46	209/110	209/147	118	74
	После теплового старения	0	106	194/45	197/109	197/144	104	84
ФПР-520	В исходном состоянии	0	13	6/3	20/11	36/29	74	71
	После теплового старения	0	15	5/0	10/2	13/9	65	60
F805TF	В исходном состоянии	23 (горел)	ПН	156/13	160/39	160/111	212	156
	После теплового старения	19 (горел)	ПН	78/4	86/21	86/86	153	112

\*  $\tau_{\text{ост}}$  – продолжительность остаточного самостоятельного горения;  $l_{\text{пр}}$  – длина прогорания;  $D_2$ ,  $D_4$  и  $D_{\text{max}}$  – оптическая плотность дыма через 2 и 4 мин и максимальная (в числителе приведены данные в режиме горения, в знаменателе – в режиме пиролиза);  $HRR_{\text{max}}$  – максимальная интенсивность выделения тепла (пик);  $THR_2$  – общее количество выделившегося тепла за первые 2 мин испытания.

\*\* ПН – образец прогорает по всей длине (в данном эксперименте длина образца составляла 150 мм).

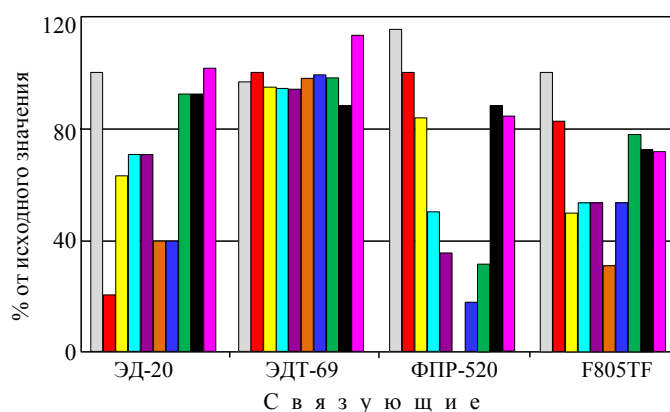


Рисунок 1. Влияние теплового старения на изменение характеристик пожарной опасности стеклопластиков на полимерных связующих:

- горючести – при длине прогорания  $l_{\text{пр}}$ , мм (■) и продолжительности остаточного самостоятельного горения  $\tau_{\text{ост}}$ , с (■);
- дымообразования – оптическая плотность дыма через 2 (■, ■) и 4 мин (■, ■) и максимальная (■, ■) при горении и пиролизе соответственно;
- тепловыделения  $HRR_{\text{max}}$ , кВт/м<sup>2</sup> (■) и  $THR_2$ , (кВт·мин)/м<sup>2</sup> (■)

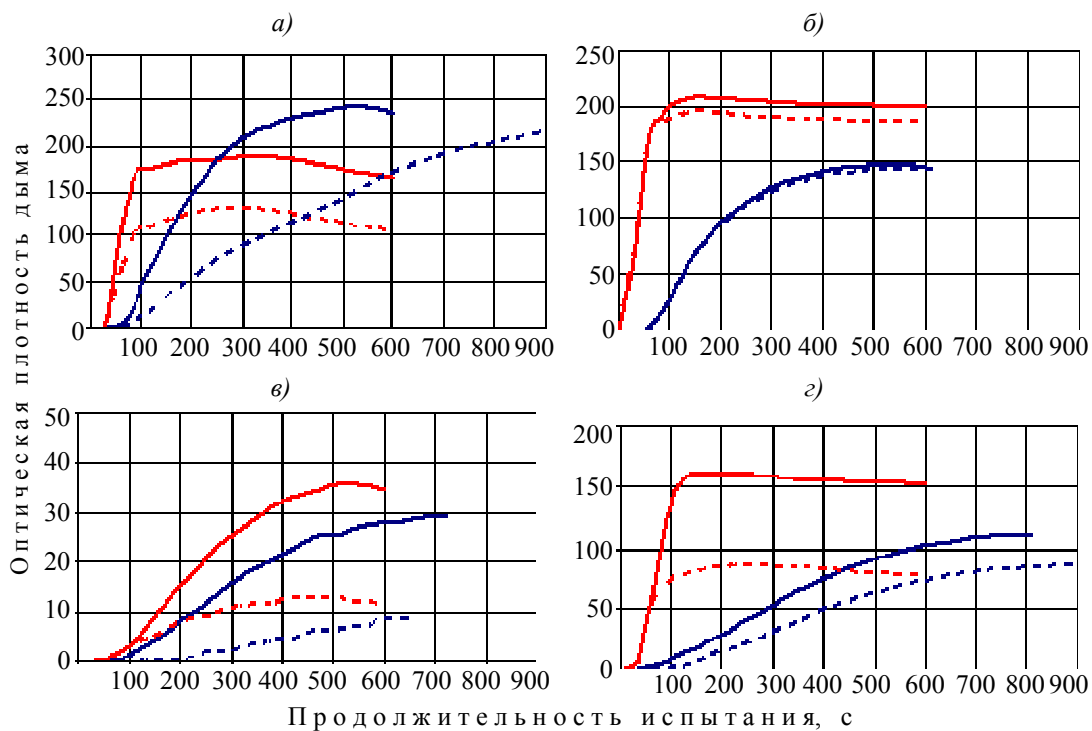


Рисунок 2. Дымообразование стеклопластиков в исходном состоянии (—) и после теплового старения (- - -) при горении (—, - - -) и пиролизе (—, - - -):  
 а, б – стеклопластик на эпоксидном связующем холодного (ЭД-20) и горячего (ЭДТ-69) отверждения соответственно;  
 в, г – стеклопластик на фенольном (ФПР-520) и полиэфирном (F805TF) связующих соответственно

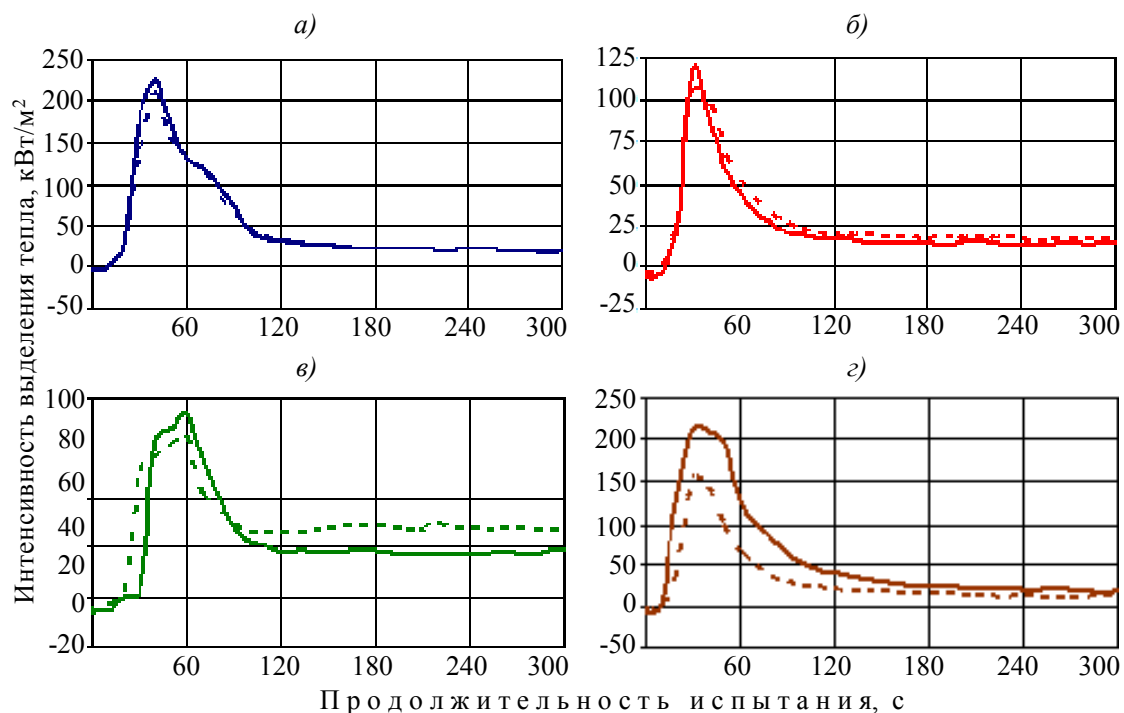


Рисунок 3. Тепловыделение стеклопластиков в исходном состоянии (—) и после теплового старения (- - -):  
 а, б – стеклопластик на эпоксидном связующем холодного (ЭД-20) и горячего (ЭДТ-69) отверждения соответственно;  
 в, г – стеклопластик на фенольном (ФПР-520) и полиэфирном (F805TF) связующих соответственно

Из данных табл. 2 и рис. 1 видно, что характеристики горючести материалов после теплового старения для всех исследованных материалов улучшились – произошло снижение продолжительности остаточного самостоятельного горения и/или длины прогорания. Причем наиболее заметное улучшение свойств произошло для наиболее горючих материалов – стеклопластиков на эпоксидном связующем холодного отверждения ЭД-20 и полиэфирной смолы F805TF.

Из приведенных данных по дымообразованию (см. табл. 2, рис. 1 и 2) видно, что для испытанных образцов материалов характеристики по оптической плотности дыма также улучшаются. Причем максимальная оптическая плотность дыма после теплового старения может снижаться более чем на 50% от характеристик для исходного материала.

Характеристики выделения тепла при горении (см. табл. 2, рис. 1 и 3) после воздействия выбранного режима теплового старения для испытанных материалов меняются неоднозначно – для всех испытанных материалов происходит снижение максимальной интенсивности выделения тепла, однако общее количество выделившегося тепла, в зависимости от вида материала и периода измерения, может и возрасти. Интегральная оценка по характеристике тепловыделения показывает, что для всех испытанных материалов тепловыделение снижается.

По данным, приведенным на рис. 1, согласно формулам работы [15], рассчитана общая комплексная оценка пожаробезопасности. Расчеты показывают, что в результате воздействия выбранных уровней и доз теплового воздействия на испытанные материалы пожарная опасность материалов снижается на 10–60%, т. е. материалы становятся более пожаробезопасными.

Проведенные исследования показали, что для выбранных материалов – стеклопластиков на эпоксидном связующем холодного и горячего отверждения, фенольном связующем, полиэфирной смоле – тепловое старение в условиях 2000 ч при температуре +120°C, как правило, приводит к снижению пожарной опасности материалов.

Это может быть объяснено тем, что в условиях выбранных уровней воздействия, видимо, происходят процессы доотверждения полимерной матрицы, а процессы термодеструкции не имеют места, незначительны, или произошедшее изменение структуры материала положительно сказывается на характеристиках пожаробезопасности.

В дальнейшем планируется проведение работ по исследованию совместного влияния факторов повышенной температуры и влажности, а также перепадов

температур на характеристики пожаробезопасности для полимерных композиционных материалов [16].

## ЛИТЕРАТУРА

1. НПБ 244-97. Материалы строительные. Декоративно-отделочные и облицовочные материалы. Материалы для покрытия полов. Кровельные, гидроизоляционные и теплоизоляционные материалы. Показатели пожарной опасности /МЧС России, приказ №316 от 18.06.2003. 4 с.
2. Авиационные правила. Глава 25. Нормы летной годности самолетов транспортной категории /Межгосударственный авиационный комитет. 3-е изд. с поправками 1–6. ОАО Авиаиздат. 2009. 274 с.
3. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–423.
4. Горение, деструкция и стабилизация полимеров /Под ред. Заикова Г.Е. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 422 с.
5. Composite materials handbook. V.1. Polymer matrix composites guidelines for characterization of structural materials. 256 p.
6. Асеева Р.М., Серков Б.Б., Сивенков А.Б. Горение древесины и ее пожароопасные свойства. М.: Академия ГПС МЧС. 2010. 262 с.
7. Tian W., Hodgkin J. Long-Term Aging in a Commercial Aerospace Composite Sample: Chemical and Physical Changes //Journal of Applied Polymer Science. 2010. V. 115. P. 2981–2985.
8. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 431–439.
9. Барботько С.Л. Пути обеспечения пожарной безопасности авиационных материалов //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 121–126.
10. Шуркова Е.Н., Вольный О.С., Изотова Т.Ф., Барботько С.Л. Исследование возможности снижения тепловыделения при горении композиционного материала за счет изменения его структуры //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 27–30.
11. Кузьмин С.В., Барботько С.Л. Влияние некоторых факторов на тепловыделение стеклопластиков /В сб. Авиационные материалы и технологии. 2002. Вып. 3. С. 51–54.
12. Барботько С.Л., Шуркова Е.Н. О пожарной безопасности материалов, используемых для изготовления внешнего контура самолетов //Пожаровзрывобезопасность. 2011. Т. 20. №10. С. 19–24.

13. Барботько С.Л., Кириллов В.Н., Шуркова Е.Н. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов авиационного назначения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №3. С. 56–63.
14. Барботько С.Л., Шуркова Е.Н., Вольный О.С., Скрылёв Н.С. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов для внешнего контура авиационной техники //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 56–59.
15. Барботько С.Л., Голиков Н.И. О комплексной оценке пожарной опасности материалов //Пожаровзрывобезопасность. 2008. Т. 17. №6. С. 16–24.
16. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.