

Разработка составов полимерной композиции, применяемой в светопрозрачных пожаробезопасных строительных конструкциях

И. Н. Бурмистров, А. С. Лещенко, Л. Г. Панова

Разработаны многокомпонентные полимерные составы, обеспечивающие создание многослойных стёкол, относящихся к классу огнестойкости EI-60. Проведены комплексные исследования взаимодействия компонентов в составе гибридных полимерных композиций. Определено влияние компонентов на процессы пиролиза и горения.

Ключевые слова: механизмы взаимодействия компонентов, повышение адгезии, снижение горючести, определение класса огнестойкости.

Developed multi-component polymer compositions that provide capacity-tion laminated glass belonging to the class of fire resistance EI-60. Complex researches of interaction of components as a part of hybrid polymeric compositions are conducted. Influence of components on pyrolysis and burning processes is defined.

Keywords: mechanisms of interaction of components, increased adhesion, reduced flammability and fire resistance class definition.

Введение

Облик современного города — это стекло фасадов его зданий, окон, балконов, витрин магазинов и выставочных центров, остановок муниципального транспорта, рекламных стендов и павильонов. Широкое применение остекления способствует совершенствованию архитектурного облика зданий и сооружений [1 – 3]. Однако стекло имеет высокую плотность, неустойчиво к удару и не способно противостоять распространению пожара при локальном его возникновении. Лопнувшее во время пожара стекло мгновенно усиливает воздушную тягу, процесс горения резко интенсифицируется и охватывает все помещения. Высокотоксичные продукты горения при этом выбрасываются наружу, разрушают оконное остекление и пламя распространяется, увеличивая опасность гибели людей.

Пассивная противопожарная защита состоит не в устранении пожара, а в его предотвращении или ограничении распространения. Это достигается применением негорючих материалов, повышающих

предел огнестойкости строительных конструкций или противопожарных преград. В [2 – 7] намечаются пути снижения пожарной опасности, и подчёркивается, что повышение предела огнестойкости остеклённых конструкций является чрезвычайно сложной и актуальной задачей.

Для оценки противопожарных свойств Европейским стандартом EN 357-1 в 1998 г. введены критерии предельных состояний: по признаку потери несущей способности — R, целостности — E, теплоизолирующей способности — I.

На российском рынке пожаростойких конструкций в большей степени известны конструкции, в которых используют дорогостоящее пожаробезопасное стекло зарубежных компаний “GlasTroesch” (Швейцария), “Glaverbel” (Бельгия), “Saint Gobain” (Франция), “Pilkington” (Великобритания) и др. Стоимость их, в зависимости от класса защиты, составляет от 6000 до 35000 руб./м² [8], кроме того, они часто требуют защиты от ультрафиолетового (УФ) излучения и их не всегда можно эксплуатировать в условиях российского климата в наружных конструкциях.

Светопрозрачные пожаробезопасные конструкции представляют собой многослойный стеклопакет, состоящий из силикатных стекол с огнезащитными прослойками между ними, установленный в специальную раму [9 – 11].

В России в данной области объём исследований невелик.

Цель данной работы — разработка составов для создания светопрозрачных пожаробезопасных стекол с регулируемым классом огнестойкости от EI 15 (одноэтажных зданий) до EI 60 (многоэтажных зданий), термоводостойких, сохраняющих монолитность в процессе эксплуатации.

Объекты исследования

В качестве структурообразующих компонентов состава применяли: глицидилметакрилат (ГМА) (ТУ 2435331-05842324) и гидроксиметилакрилат (ТХЭФ).

Снижение горючести достигалось введением трихлорэтилфосфата (ТУ 6-05-1611-78), полимеризацию осуществляли в присутствии ортофосфорной кислоты (ГОСТ 6552-80) и 2,2 диметилокси-2-фенилацетофенона (иркагур 651).

Методы исследования

Взаимодействие компонентов оценивали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на приборе “Nicolit 380” с приставкой “НПВО” и призмой 2nSe в области длин 380 – 4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток толщиной 1 мм, полученных прессованием при давлении 2 МПа из смеси соединений: 4 мг исследуемого образца и 200 мг бромистого калия.

Содержание нерастворимой фракции определяли методом экстракции ацетоном в течение 24 ч из навески образца массой 1 г.

Испытания на термоводостойкость проводили на трех образцах размером 75 × 300 мм, с фактической толщиной от 29,3 до 31,9 мм. Образец состоял из 5 силикатных стёкол толщиной 4 мм и трёх полимерных слоёв. Образцы кипятили, поместив вертикально в ванну с водой, в течение 2 ч и охлаждали. Определяли количество дефектов (пузыри, отслоения, помутнения) для каждого образца. При определении термоводостойкости полимерного состава кипячению подвергали образцы полимеризата и определяли потерю их массы.

Испытание на устойчивость к УФ-излучению проводили на трёх образцах размером 75 × 300 мм, вырезанных из многослойного стекла. В качестве источника излучения использовали дуговую лампу ртути. Испытание заключалось в определении

снижения коэффициента направленного пропускания света экспонируемых образцов и тех же самых образцов до облучения при продолжительности воздействия УФ-излучения 100 ч. Эта величина должна составлять не менее 90 % от исходного значения.

Прочность при сдвиге определяли по ГОСТ 14759-69 для образцов триплекса, состоящего из двух силикатных стёкол толщиной 4 мм, с полимерным слоем между ними.

Огневые испытания стеклоблоков проводили по ГОСТ 30247.0-94. Размер образцов составлял 500 × 500 мм. Образцы помещали в печь вертикально, образуя четвёртую стенку печи. Печь оснащена приборами и оборудованием для создания и регулирования стандартного температурного режима.

Температурный режим и в огневой камере печи и с внешней, не обогреваемой стороны образца, фиксируется термомпарами и регистрируется комбинированным прибором С-91 с приставкой для выхода данных на компьютер. Потерю целостности конструкции (критерий Е) оценивали визуально, по наличию или отсутствию сквозных трещин и отверстий или по выпадению остекления из рамы. Потеря теплоизолирующей способности (критерий I) достигается, если интенсивность теплового потока излучения, измеряемая на не обогреваемой поверхности стеклопакета, превышает 3,5 кВт/м², что соответствует температуре 240°C.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полимерные составы должны удовлетворять следующим требованиям:

- вязкость, обеспечивающая возможность заполнения пространства шириной 1 – 2 мм между стеклами толщиной 4 мм;
- жизнеспособность — не менее 24 ч;
- хорошая адгезия к силикатному стеклу, предупреждающая возможность растреплексации (потеря монолитности) конструкции.

Полимеризат состава должен быть трудно-сгораемым и образовывать при деструкции плотный кокс с высокой теплоизолирующей способностью.

Многослойный стеклопакет должен удовлетворять требованиям по термоводостойкости, светопропусканию и заданному классу огнестойкости.

Для обеспечения всех требований стеклопакет должен содержать две группы компонентов: структурообразующие и огнезащитные.

Структурообразующим компонентом в составе композиции, формирующим в условиях синтеза шпательную структуру, служил ГМА. В качестве соединения, обеспечивающего придание огнезащитных

Выбор соотношения компонентов в составе композиции

ГМА:ТХЭФ, масс. %	Содержание гель-фракции, масс.%		Время самостоятельного горения, с	Потери массы при поджигании на воздухе, %
	в день полимеризации	через 1 месяц		
70:30	76	76	42	68
60:40	67	68	38	55
50:50	38	40	0	15
40:60	30	46	0	13
30:70	24	43	0	10

свойств композиции, использовали ТХЭФ. Он содержит фосфор и хлор, которые выполняют функцию ингибиторов горения в конденсированной и газовой фазах.

Полимеризацию ГМА проводили при УФ-воздействии в присутствии фотоинициатора (2,2-диметилокси-2-фенилацетофенона). Имеются данные о полимеризации глицидиловых эфиров непредельных кислот в эмульсиях и растворах в присутствии ионных катализаторов и радикальных инициаторов [1–3]. При этом установлены существенные отличия, как в механизмах полимеризации, так и в химическом составе и свойствах конечных продуктов. Это предопределило необходимость исследования полимеризации ГМА. Наличие в ИК-спектре ГМА гидроксильных групп (3424 см^{-1}) (рис. 1), отсутствующих у незаполимеризованного ГМА, связано с раскрытием эпоксидного кольца и миграцией атомов водорода, видимо, от гидроксила воды, содержащейся в ГМА в количестве 0,5%, к кислороду. Это подтверждается также наличием в спектре полимеризата пика колебаний С-О-связи (1146 см^{-1}), принадлежащей С-ОН-группе, отсутствующей в незаполимеризованном ГМА. Раскрытие эпоксидного кольца обеспечивает возможность формирования сшитых структур, что подтверждается наличием в полимеризате нерастворимой гель-фракции в количестве 70 масс. %. Также

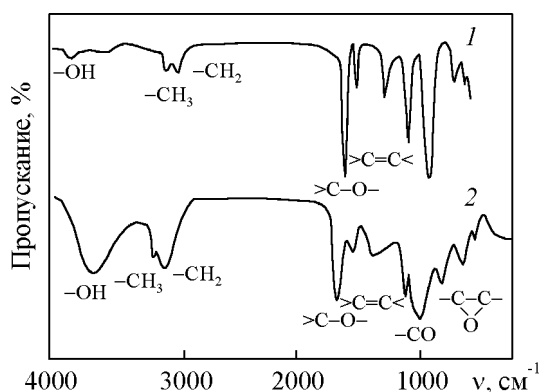


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — незаполимеризованный ГМА; 2 — запполимеризованный ГМА.

в спектре полимеризата ГМА отмечено наличие пика валентных колебаний связи СО сложноэфирной группы (1720 см^{-1}), характерной для насыщенных сложных эфиров. У мономера же ГМА колебание связи СО происходит при 1728 см^{-1} , что характерно для ненасыщенных сложных эфиров.

Уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний двойной связи С=C (1637 см^{-1}) свидетельствует о протекании синтеза полимера по радикальному механизму за счёт раскрытия двойных связей.

Разрыв связи С=C также обеспечивает участие атома углерода в межмолекулярной сшивке с образованием трехмерной структуры.

Повышенное внимание к содержанию сшитых структур (гель-структур) объясняется тем, что именно они, при горении, формируют карбонизованный слой, препятствующий распространению теплового потока, при воздействии высоких ($> 800^\circ\text{C}$) температур, на полимерный слой стеклопакета. Кроме того, это позволяет судить о величине остаточной ненасыщенности запполимеризованной системы.

Исходя из данных ИКС, химизм процесса полимеризации ГМА с одновременным формированием трехмерной пространственной структуры осуществляется, видимо, по схеме (рис. 2).

При поджигании на воздухе образцы, содержащие $\geq 50\%$ ТХЭФ, не загораются, а потеря массы происходит в результате деструкции. Со временем (в течение месяца) содержание сшитых структур в полимеризате изменяется незначительно (табл. 1). По показателям горючести состава и стабильному содержанию в них гель-фракции во времени (табл. 1), выбрано рациональное соотношение компонентов — 50 ГМА:50 ТХЭФ.

Такого количества гель-фракций недостаточно для решения основной их задачи — обеспечения высокого выхода карбонизованных структур.

Однако за время полимеризации 60 минут, в присутствии только инициатора, не обеспечивается формирование структуры полимеризата с высоким содержанием гель-фракций. Большое время УФ-воздействия приводит к деструкции полимера. Поэтому для повышения содержания сшитых структур в

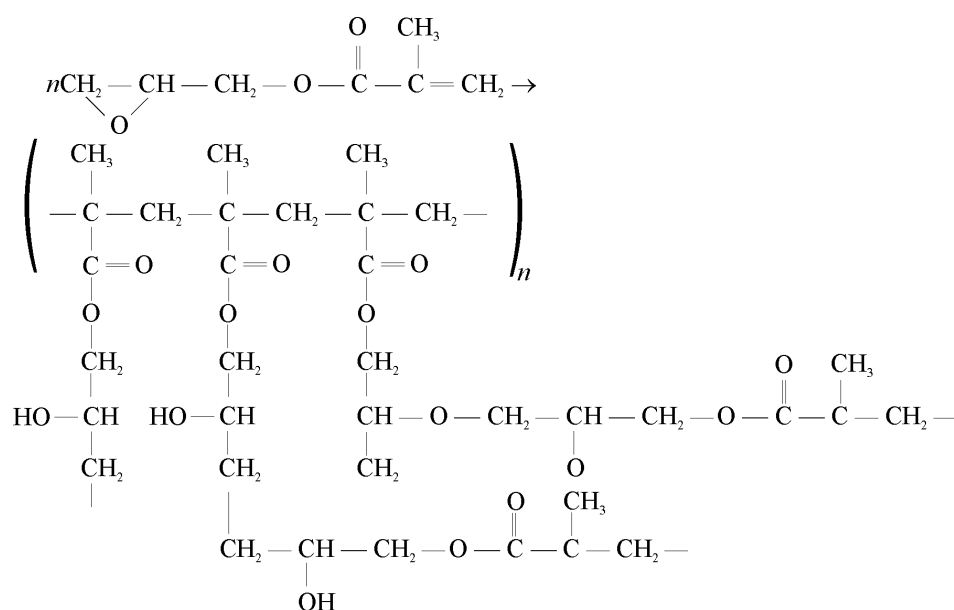


Рис. 2. Химизм процесса полимеризации ГМА и формирование трехмерной пространственной структуры.

композицию вводили катализатор процесса сополимеризации — фосфорную кислоту (ФК).

При выборе количества ФК учитывали её влияние на содержание гель-фракций (табл. 2) и горючесть состава (табл. 3).

Таблица 2

Свойства образцов состава 50 ГМА:50 ТХЭФ:0,4 фотоинициатор (ФИ) с различным содержанием катализатора (время УФ-воздействия — 60 мин)

Содержание ФК, масс. %	Содержание гель-фракции, масс. %	
	в день изготовления	через 1 месяц
0,2	2	11
0,3	19	34
0,5	31	59
1	58	63
2	66	67
3	65	65

Достаточно большое содержание сшитых структур формируется уже при 2% содержании ФК (табл. 2). Однако в этом случае отмечена некоторая диффузия избытка ФК к поверхности образца, что

может вызвать растреплексацию стеклопакета. Поэтому рациональным является содержание ФК в количестве 1 масс. %.

Данные составы относятся к группе трудногорюемых полимерных материалов, поскольку величины потерь массы составляют менее 20%, а значения кислородного индекса превышают 27 об. % (ГОСТ 12.1.044.89) (табл. 3).

Взаимодействие компонентов ГМА и ТХЭФ оценивали методом ИК-спектроскопии. Были исследованы как незаполимеризованный, так и подвергнутый УФ-воздействию составы (рис. 3). В спектре полимеризата данного состава существенно увеличивается пик валентных колебаний —ОН-группы (3414 см^{-1}) и уменьшается пик валентных колебаний связи С=С. А также отмечено наличие в спектре заполимеризованного состава колебаний четких последовательностей $(\text{CH}_2)_n$ (748 см^{-1}), отсутствующих в незаполимеризованном образце.

Анализ спектров позволил предположить, что взаимодействие ГМА с ТХЭФ в присутствии ФК и ФИ осуществляется в процессе УФ-инициируемой полимеризации по следующей схеме (рис. 4).

Таблица 3

Показатели горючести состава 50 ГМА:50 ТХЭФ:0,4 ФИ с различным содержанием катализатора (время УФ-воздействия — 60 мин)

Содержание ФК, масс. %	Время поджигания, с	Продолжительность самостоятельного горения, с	Потери массы при поджигании на воздухе, %	Кислородный индекс (КИ), об. %
0,5	60	0	14	28,5
1	88	0	11	31,5
2	120	0	10	32

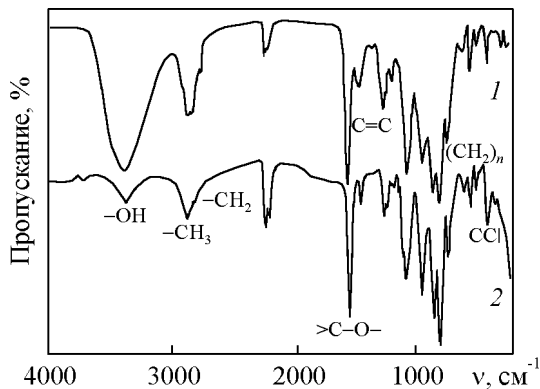


Рис. 3. ИК-спектры составов, содержащих ГМА, ТХЭФ, ФК, ФИ: 1 – незаполимеризованный образец; 2 – заполимеризованный образец.

Оценку сформировавшейся структуры в полимере, содержащем 50% ГМА, 50% ТХЭФ, 0,4% ФИ и 1% ФК, проводили также при испытаниях образцов на термо- и водостойкость. Потери массы образцов после кипячения составили 14,9%, а содержание гелевой фракции увеличилось с 63 до 89%, из чего следует наличие в полимеризате структур, сшитых различными по энергии связями.

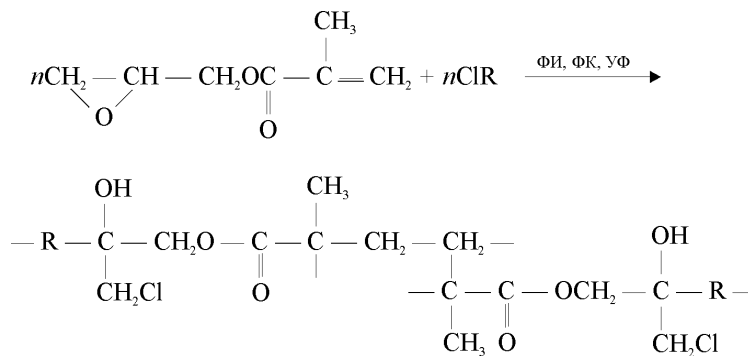


Рис. 4. УФ-иницируемая полимеризация при взаимодействии ГМА с ТХЭФ в присутствии ФК и ФИ.

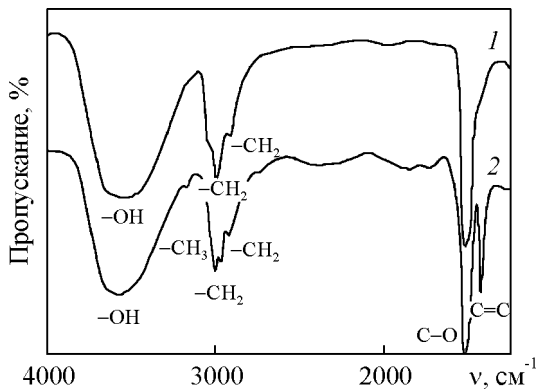


Рис. 5. ИК-спектры: 1 – незаполимеризованный ГЭМА, 2 – полимеризат ГЭМА.

Однако наличие в ГМА эпоксидных групп приводит к формированию жесткой пространственной сетки с высокими внутренними напряжениями. При релаксации таких напряжений, за время от 30 до 90 суток, нарушается сплошность полимерного слоя (образуются трещины). В связи с этим, в состав композиции вводили гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), при полимеризации которого, в зависимости от условий синтеза, можно получать, как и при полимеризации ГМА, растворимые или нерастворимые полимеры.

В ИК-спектрах образцов незаполимеризованного ГЭМА установлено наличие полос валентных колебаний двойной связи $\nu\text{C}=\text{C}$ в области 1636 см^{-1} , а в полимере пики колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ полностью отсутствуют (рис. 5).

Полимеризация ГЭМА протекает по схеме представленной на рис. 6.

Отсутствие в ГЭМА эпоксидных групп, позволит сформировать менее жесткую, более редкосшитую матрицу из сополимера ГМА и ГЭМА.

Монолитность триплекса определяется адгезионным взаимодействием между силикатным стеклом и полимеризатом заливочного состава. Для его определения применяют несколько методов,

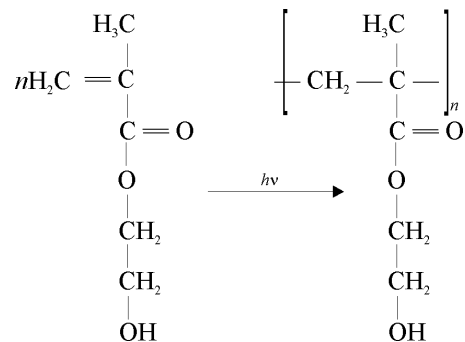


Рис. 6. Полимеризация ГЭМА.

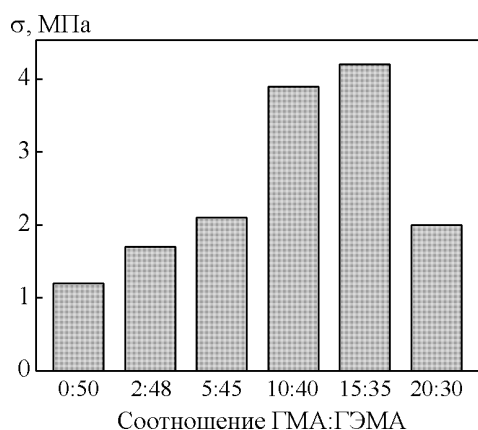


Рис. 7. Зависимость прочности при сдвиге от соотношения ГМА:ГЭМА

основанных на отрыве или расслаивании склеиваемых поверхностей.

В работе использовали метод определения прочности при сдвиге склеиваемых поверхностей. В испытываемых образцах триплекса, в полимерном составе постоянным оставалось содержание ТХЭФ (50 масс. %), ФИ (0,4 масс. %) и ФК (1 масс. %), а изменяемым параметром было соотношение ГМА:ГЭМА.

Максимальное адгезионное взаимодействие между стеклом и полимерным слоем достигается при содержании ГЭМА в количестве 15 масс.%, а при 25 масс.% — резко снижается (рис. 7).

При выборе оптимального времени полимеризации определяли содержание сшитых гель-фракций в полимеризате (рис. 8), в зависимости от времени полимеризации и времени хранения образца, без воздействия света, до момента засветки.

Большее содержание сшитых структур достигается за время полимеризации 60 минут у образцов,

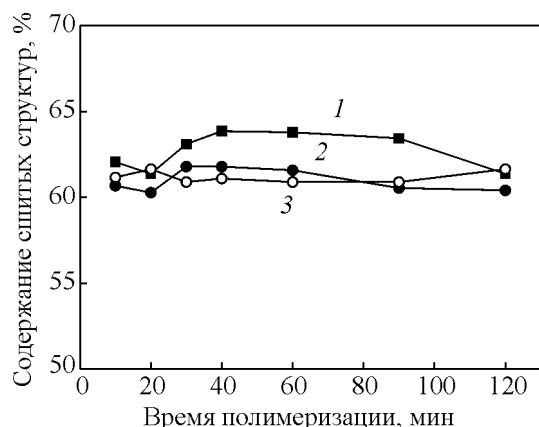


Рис. 8. Содержание гель-фракции от времени полимеризации при хранении состава: 1 — 24 ч, 2 — 120 ч, 3 — 240 ч.

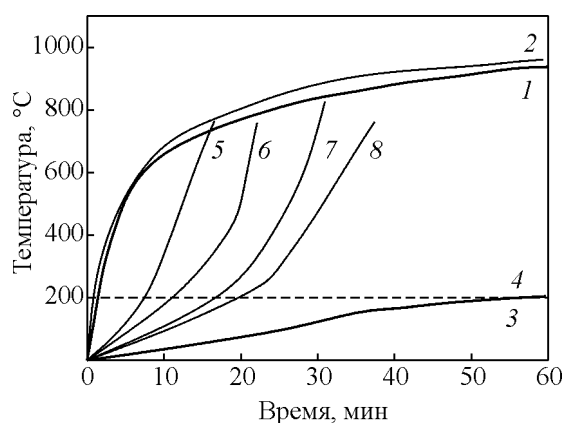


Рис. 9. Температурные характеристики при испытании стеклоблока: 1 — температура внутри печи по ГОСТ; 2 — температура внутри печи при испытаниях; 3 — температура наружного стекла; 4 — температура, соответствующая тепловому потоку 3,5 кВт/м²; 5 — 1 термопара; 6 — 2 термопара; 7 — 3 термопара; 8 — 4 термопара.

хранящихся до полимеризации в течение 24 часов. Увеличение времени полимеризации приводит к уменьшению количества сшитых структур, видимо, в результате деструкции под действием УФ-излучения.

Анализом данных термогравиметрии и потерь массы при сжигании образцов на воздухе установлено, что состав при пиролизе карбонизируется, а потери массы не превышают 4%, что позволяет отнести состав к классу трудносгораемых.

В результате проведенных исследований разработан полимерный состав 50 ГМА + 48,6 ТХЭФ + 0,4 ФИ + 1 ФК, в масс.%, обеспечивающий создание пожаробезопасных светопрозрачных строительных конструкций с необходимыми технологическими свойствами, хорошей адгезией к силикатному стеклу, относящий к классу трудносгораемых материалов.

Проведены испытания стеклопакета, состоящего из пяти силикатных стёкол и четырёх полимерных слоёв, наружные стёкла — термопрочные. В зазорах, заполненных полимером, размещены четыре термопары. Пятая термопара регистрирует температуру на внешней не обогреваемой поверхности наружного стекла. Результаты испытаний представлены на рис. 9. Кривая 1 соответствует температуре, которая должна поддерживаться в печи в соответствии с ГОСТ 30247.0-94. Кривая 2 определяет фактический набор температур при испытаниях. Нарушение целостности первого стекла, расположенного со стороны воздействия пламени, происходит при температуре 240°C. При этом обеспечивается доступ кислорода к полимеру и начинается процесс его карбонизации. В испытательной печи температура

до 700°C поднимается в течение 10 мин. При этом температура в первом слое составляет 427°C, во втором — 193°C, в третьем — 124°C и в четвертом — 91°C.

Образующийся карбонизованный слой полимера препятствует поступлению тепла к следующему триплексу, поэтому на всех последующих стеклах появление трещин происходит за больший промежуток времени. Температуру ~750°C, все термопары фиксируют при разной температуре в печи (1 — 760°C, 2 — 830°C, 3 — 910°C, 4 — 885°C) и за разное время (1 — 17, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40 минут испытаний). В течение испытаний происходит расплавление и опадание трёх стёкол, четвертое и пятое — сохраняются в течение всего времени испытаний — 61 минуту. Класс огнестойкости стеклоблока — EI-60. На внешней поверхности стекла, с не обогреваемой стороны, отмечается постепенный рост температуры, однако, за всё время испытаний она не превышает 240°C, что соответствует тепловому потоку 3,5 кВт/м². Это достигается за счёт формирования на поверхности стёкол, сохранившихся при испытаниях, сплошного слоя кокса.

При испытаниях образцов на термоводостойкость установлено отсутствие дефектов и изменений внешнего вида образцов.

Отмечена устойчивость образцов к воздействию УФ-излучения, так как в течение 100 часов облучения светопропускание образцов снизилось лишь на 3% (с 68 до 65%).

Выводы

1. Разработан многокомпонентный полимерный состав и выбрано оптимальное соотношение компонентов (50 ГМА + 48,6 ТХЭФ + 0,4 ФИ + 1 ФК), обеспечивающее создание светопрозрачных пожаробезопасных стёкол с классом огнестойкости EI-60, термоводостойких, сохраняющих монолитность (отсутствие растреплексации) в процессе эксплуатации.

2. Методом ИК-спектроскопии установлен радикальный механизм полимеризации ГМА и участие атома углерода, образовавшегося в результате разрыва C=C, в межмолекулярной сшивке с образованием трехмерной сетчатой структуры, а также механизм полимеризации ГМА. Доказана возможность формирования менее жесткой, более редкосшитой матрицы из сополимера ГМА и ГЭМА, обеспечивающий более высокий комплекс свойств.

3. Исследованием прочности при сдвиге, доказана возможность направленного регулирования адгезионного взаимодействия между стеклом и полимерным слоем за счет изменения соотношения в составе композиции ГМА и ГЭМА. Максимальное адгезионное взаимодействие достигается при содержании ГЭМА в количестве 15 масс %.

4. Исследованы процессы протекающие в стеклопакете при огневых испытаниях и механизм формирования из полимерного состава карбонизованного слоя, препятствующего распространению тепла и снижающего тепловой поток от внешней поверхности стеклопакета.

Литература

1. Юфин Д. Новые архитектурные решения в системе структурного остекления. Светопрозрачные конструкции, 2005, № 4, с. 25 – 27.
2. Смирнов А. Конструкции планарных фасадов. Светопрозрачные конструкции, 2004, № 4, с. 41 – 42.
3. Мешалкин Е.А. Обеспечение пожарной безопасности многофункциональных зданий. Строительная безопасность. М.: РИА “Индустрия безопасности”, 2006, с. 124 – 126.
4. Борискина И.В., Плотников А.А. Светопрозрачные конструкции и эксплуатационная безопасность жилых зданий. Светопрозрачные конструкции, 2004, № 1, с. 30 – 35.
5. Никонов С.Б. Огнестойкие светопрозрачные конструкции. ОКНА.BZ, 2005, № 11, с. 50 – 52.
6. Куенкова А. Светопрозрачные конструкции с безопасным остеклением. ОКНА.BZ, 2009, № 1 (24), с. 38 – 41.
7. Казиев М.М., Дудунов А.В. Огнестойкие светопрозрачные конструкции. Пожаровзрывобезопасность. 2007, т. 16, № 2, с. 53 – 55.
8. Смирнов Ю.В. Рынок пожаробезопасных светопрозрачных конструкций. Пожарная безопасность, 2003, № 3, с. 15 – 19.
9. Бурмистров И.Н., Панова Л.Г. Анализ взаимодействия компонентов в заливочных гидрогелях. Химическая промышленность сегодня, 2006, № 11, с. 26 – 29.
10. Егина Ю.С., Бурмистров И.Н., Колесниченко Н.А., Панова Л.Г. Исследование температуры полимеризации гидрогеля и свойств синтезируемых сополимеров. Пластические массы, 2008, № 1, с. 9 – 11.
11. Бурмистров И.Н., Егина Ю.С., Панова Л.Г. Определение оптимального значения времени полимеризации акриловой кислоты в составе гидрогеля для огнезащитных прослоек в пожаробезопасном стекле. Пластические массы, 2009, № 1, с. 18 – 19.

Статья поступила в редакцию 16.12.2011 г.

Бурмистров Игорь Николаевич — *Энгельсский Технологический Институт Саратовского Государственного Технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Энгельс, Саратовская обл.), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области разработки научных основ направленного регулирования структуры и свойств полимеров и композитов функционального назначения.*

Лещенко Алиса Сергеевна — *Энгельсский Технологический Институт Саратовского Государственного Технического университета Ю.А. имени Гагарина (г. Энгельс, Саратовская обл.), аспирант 2 года обучения кафедры. E-mail: les-alisa@yandex.ru.*

Панова Лидия Григорьевна — *Энгельсский Технологический Институт Саратовского Государственного Технического университета имени Ю.А. Гагарина (г. Энгельс, Саратовская обл.), доктор химических наук, профессор. Специалист в области разработки научных основ направленного регулирования структуры и свойств полимеров и композитов функционального назначения.*