

Литовченко Д.И., Бурмистров И.Н., Панова Л.Г.

Литовченко Дарья Игоревна - Энгельсский Технологический Институт Саратовского Государственного Технического университета имени Гагарина Ю.А., аспирант 2 года обучения кафедры «Химическая технология»

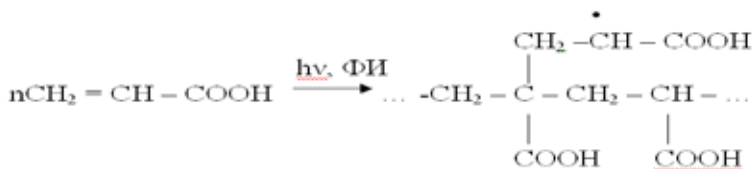
Бурмистров Игорь Николаевич – Энгельсский Технологический Институт Саратовского Государственного Технического университета имени Гагарина Ю.А., кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая технология»

Панова Лидия Григорьевна - Энгельсский Технологический Институт Саратовского Государственного Технического университета имени Гагарина Ю.А., доктор химических наук, профессор кафедры «Химическая технология»

ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ АКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ СТЕКОЛ

В настоящее время резко возрос спрос на специальные стекла с защитными функциями, в том числе огнестойкостью. Они используются как для изготовления внешнего остекления (ограждения, окна, витражи), так и для внутреннего (двери, перегородки) в зданиях различного назначения. В связи с ростом техногенных аварий и пожаров необходимы строительные материалы с защитными функциями, к числу которых относится противопожарные стекла, как многослойные, состоящие из силикатных стекол и термически трансформируемых слоев заполняющих промежутки между ними, так и органические [1-3]. Такие стекла выпускаются в Германии, Великобритании, Франции, Бельгии [4] и др.

Нами в качестве полимерных составов предлагаются модифицированные акрилатные гидрогели. Основной реакцией образования гидрогелей является полимеризация акриловой кислоты (АК) под действием УФ света в присутствии фотоинициатора - 2,2-диметилокси-2-фенилацетофенола. При полимеризации АК наряду с ростом линейной цепи происходит образование сшитых структур:



Для снижения горючести в состав вводили фосфорную кислоту. В качестве второго структурообразующего компонента применялся поливиниловый спирт (ПВС). Введение ПВС в состав акрилового гидрогеля приводит к тому, что наряду с полимеризацией АК протекают процессы этерификации ПВС, что уменьшает

индукционный период реакции, однако, практически не влияет на завершение реакции, табл.1. Поэтому в дальнейших исследованиях количество ПВС составляло 3% масс.

Таблица 1

Зависимость характеристик процесса полимеризации АК и ПВС в водном растворе АК

Изменяемый компонент состава, % масс.		Время достижения макс. скорости полимеризации, мин	Индукционный период реакции, мин	Температура полимеризации, °С
ПВС	0	4	6	17
	3	4	2	14
	6	4	2	20
	10	6	2	15

Методом ИКС были исследованы составы модифицированного гидрогеля. В незаполимеризованном составе присутствуют полосы валентных колебаний групп С=C (1636см⁻¹). На спектрограмме полимеризата пики колебаний С=C связей практически отсутствуют.

При определении технологических свойств установлено, что приемлемая для заливки в зазор между стеклами шириной 1-1,5 мм вязкость достигается через 120 мин перемешивания (рис.1, кр.1). При определении жизнеспособности состава во время его хранения (рис.1, кр.2) отмечено постоянство вязкости в течение 5 суток. Жизнеспособность немодифицированного состава составляет 2-3 дня.



Рис. 1. Изменение вязкости состава от времени его хранения:
1 - время перемешивания, 2 - время хранения

Были определены показатели пиролиза и горючести исследуемого состава. Данные ТГА (табл.2) свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации АК выход коксового остатка увеличивается, температура начала дегидратации смещается в область более высоких температур.

Гель можно отнести к классу трудногораемых материалов, так как потери массы происходят за счет потери воды, и составляет менее 20%, показатель воспламеняемости - кислородный индекс (КИ) составляет 100% объем., пламя по поверхности образца не распространяется.

Строительные конструкции на основе разработанного полимерного гидрогеля испытывали по ГОСТ 30247.0-94. Для испытаний было изготовлено многослойное стекло согласно ТУ 5271-002-40419855-2002 габаритными размерами Н×В = 500×500 мм (Н - высота; В - ширина), (рис.2).

Таблица 2

Данные ТГА гидрогелей

Состав, % масс	$\frac{T_H - T_K}{T_{max}}$, °C	$\frac{m_H - m_K}{m_{max}}$, %	Выход коксового остатка %, при температурах, °C						$E_{акт}$, кДж/ моль
			100	200	300	400	500	600	
ПВС:АК: H ₂ O:ФК 3:60:30:7	$\frac{60 - 250}{120}$ $\frac{250 - 360}{290}$	$\frac{2 - 35}{15}$ $\frac{35 - 65}{45}$	89	72	46	31,5	27	22	59,7

Примечание: T_H, T_K, T_{max} – температуры начала, завершения и максимальной скорости основных стадий деструкции, m_H, m_K, m_{max} – потери массы при T_H, T_K, T_{max} .

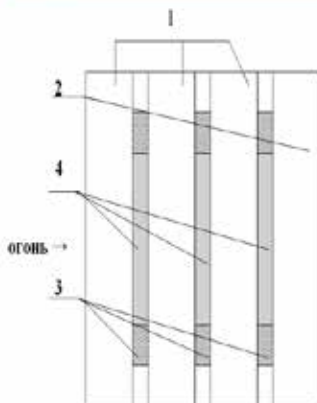


Рис. 2. Образец многослойного стекла, изготовленного на основе разрабатываемого гидрогеля состава (ПВС:АК:Н₂О:ФК 3:60:30:7):

1 – простое силикатное стекло; 2 – закалённое стекло;

3 – трубка ПВХ; 4 – гель

Стеклопакет помещался вертикально на отверстие печи, чтобы он закрывал отверстие, образуя четвертую стенку печи. Температура внутри печи в соответствии с ГОСТ, поднималась в течение 30 мин вдоль заданного градиента до 821 °С (рис.3, кр.1), а максимальная температура испытаний 925°С достигалась к 60-й минуте испытания. Термопары расположены внутри печи и на наружной поверхности стекла. Исследуемыми параметрами были Е – сохранность целостности конструкции и I – теплоизолирующая способность конструкции. Результаты испытаний состава приведены на рис.3.

При огневом воздействии на одну из сторон стеклоблока полимерный слой вспенивается, коксует, формируя непрозрачные теплоизолирующие слои, которые ограничивают тепловое воздействие на последующие стекла, отсекая тепловой поток. Конструкция по показателям огнестойкости соответствует классу Е 60 I 26. При испытаниях практически отсутствуют дымообразование и выделение воды.

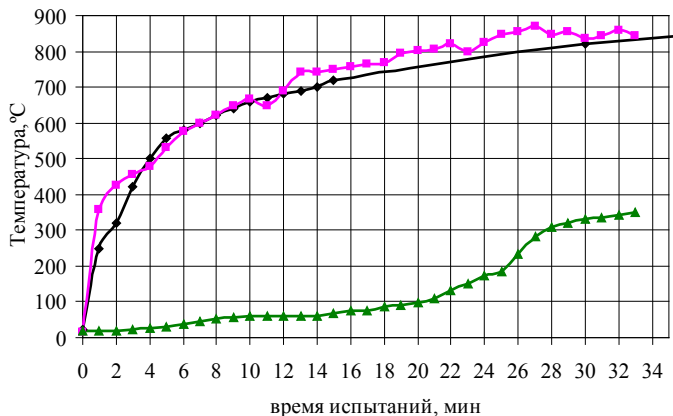


Рис. 3. Температурные характеристики при испытании стеклоблока: 1 – температура внутри печи по ГОСТ; 2 – температура внутри печи при испытаниях; 3 – температура наружного стекла

Для повышения коксообразующей способности акрилового гидрогеля, обеспечивающей повышение показателя теплоизолирующей способности (I), в его состав вводили метазин. Выбор количества метазина в составе проводили с учетом полного взаимодействия всех его реакционноспособных групп с акриловой кислотой. Расчет показал, что это количество составляет 54,6% масс. Дополнительное введение в данный состав метазина оказывает влияние на кинетику структурообразования, структуру и свойства акрилового гидрогеля.

Оценку времени необходимого для полного завершения процесса сополимеризации проводили по изменению плотности образцов и их способности к набуханию (рис.4).

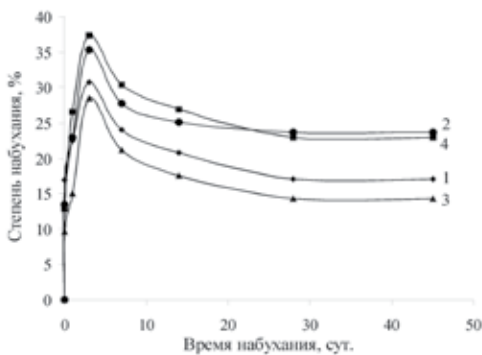


Рис.4. Зависимость степени набухания образца состава (АК:метазин:Н₂О:ФК:ФИ 20:54,6:25,24:0,1:0,06) от времени полимеризации: 1) 15 мин., 2) 30 мин., 3) 45 мин., 4) 60 мин.

Максимальная плотность образцов достигается за время полимеризации 60 минут. Дальнейшее увеличение времени полимеризации приводит к уменьшению плотности, что связано с началом деструкции образцов под воздействием УФ-света.

Анализ кинетики сорбции показал, что большая степень набухания в воде достигается образцами за 3 суток, а затем отмечено ее снижение, видимо, за счет преобладания процессов десорбции. Меньшей склонностью к набуханию характеризуются образцы заполимеризованные за 45 минут.

Светопропускание для разработанного стеклопакета, содержащего один промежуточный слой, помещенного между двумя силикатными стеклами составляет 90%. Выход карбонизированных структур с введением метазина возрастает с 10 до 35% масс.

В результате можно сделать вывод, что введение метазина приводит к формированию более сшитой структуры, о чем свидетельствует повышение выхода карбонизованного остатка при термодеструкции, при этом полимеризат гидрогеля характеризуется достаточно высоким светопропусканием в видимой части спектра. При исследовании огнезащитных свойств стеклопакетов конструкции, аналогичной приведенной на рис.2, установлен класс огнезащиты EI-60.

Список литературы:

1. Егина Ю.С. Определение оптимального значения времени полимеризации акриловой кислоты в составе гидрогеля для огнезащитных прослоек в пожаробезопасном стекле / Ю.С. Егина, И.Н. Бурмистров, Л.Г. Панова // Пластические массы, 2009, N1, с. 18-19.
2. Панова Л.Г. Заливочные композиции для пожаробезопасных, ветопрзрачных триплексов и стеклоблоков // Л.Г. Панова, В.Д. Нистратова, Е.В. Бычкова // Пластические массы, 2003, N2, с.40-41.
3. Панова Л.Г. Разработка конструкции светопрозрачных противопожарных окон на основе полимерных композитов // Л.Г. Панова, Ю.В. Накорякова, Е.В. Бычкова // Химическая промышленность, 2006, N9, с. 447-452.
4. Смирнов Г.В. Рынок светопрозрачных противопожарных конструкций / Г.В. Смирнов // Пожаровзрывобезопасность, 2003, N4, с. 56-60.