

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Physical methods
of research and monitoring**

**Физические методы
исследования и контроля**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-25-31>

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО, ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗОВ И ИК СПЕКТРОСКОПИИ

© **Марина Юрьевна Умрихина^{1*}, Татьяна Олеговна Шорохова¹,
Сергей Вячеславович Уткин¹, Любовь Алексеевна Пьянкова²,
Лариса Юрьевна Краснова²**

¹ Испытательная пожарная лаборатория по г. С.-Петербургу, Россия, 197046, г. С. -Петербург, ул. Пеньковская 6;
*e-mail: ipl@ipl-spb.ru

² АО «Научные приборы», Россия, 190103, г. С.-Петербург, Рижский пр. 26.

*Статья поступила 1 июля 2019 г. Поступила после доработки 24 декабря 2019 г.
Принята к публикации 25 декабря 2019 г.*

Проблема повышения огнестойкости зданий и сооружений всегда актуальна. В настоящее время для обеспечения противопожарной безопасности объектов инфраструктуры и социально-бытового назначения применяют огнезащитные вспучивающиеся и другие материалы, имеющие ограниченный срок службы. В работе представлены результаты исследования образцов огнезащитных вспучивающихся покрытий на основе полифосфат аммония-меламин-пентаэритрита, подвергнутых искусственному климатическому старению (3, 6 и 9 лет) и термическому воздействию (нагрев до 300 и 500 °С). Методами рентгенодифракционного и термического анализов, оптической и ИК спектроскопии исследовали фазовый и структурный состав материалов. Установлено, что вспучивание образцов значительно уменьшается с увеличением срока эксплуатации покрытия. Это приводит к снижению предела огнестойкости защищаемого объекта. Кроме того, в результате старения и нагрева происходит резкое изменение фазового состава материалов, сопровождающееся снижением степени кристалличности. Поскольку состав огнезащитных покрытий играет ключевую роль в обеспечении пожарной безопасности конструкций и сооружений, полученные результаты можно использовать для своевременного выявления нарушений качества покрытия и прогноза срока его службы.

Ключевые слова: огнезащитные вспучивающиеся покрытия; старение покрытий; рентгенодифракционный анализ; ИК спектроскопия; термический анализ.

STUDY OF INTUMESCENT COATINGS IN OPERATION USING X-RAY PHASE AND THERMAL ANALYSIS AND IR SPECTROSCOPY

© **Marina Yu. Umrikhina^{1*}, Tatyana O. Shorokhova¹, Sergey V. Utkin¹,
Lyubov A. Pyankova², Larisa Yu. Krasnova²**

¹ Testing Fire Laboratory, 6, ul. Penkovaya, St. Petersburg, 197046, Russia; *e-mail: ipl@ipl-spb.ru

² JSC Nauchnye pribory, 26, Rizhsky pr., St. Petersburg, 190103, Russia.

Received July 1, 2019. Revised December 24, 2019. Accepted December 25, 2019.

The problem of increasing the fire resistance of buildings and structures is still relevant. Nowadays, fire-proof intumescent and other materials with a limited service life are used to ensure fire safety of infrastructure and social facilities. Among these, fire-proofing of metal structures is one of the vital problems. The results of studying samples of fire-retardant intumescent coatings based on ammonium polyphos-

phate-melamine-pentaerythritol and subjected to artificial climatic aging (3, 6, and 9 years) and thermal exposure (heating to 300 and 500°C) are presented. The methods of X-ray diffraction and thermal analyzes, optical and IR spectroscopy are used to study the phase and structural composition of materials. It was found that the intumescence of the samples significantly decreases during service life of the coating. This leads to a decrease in the fire resistance of the protected object. Moreover, a sharp change in the phase composition of materials occurs as a result of aging and heating, accompanied by a decrease in the degree of crystallinity. Since the composition of fire-retardant coatings plays a key role in ensuring the fire safety of buildings and structures, the results of the study can be used for timely detection of violations in the quality of coatings and forecasting their service life.

Keywords: intumescent coating; aging of coatings; X-ray phase analysis; IR spectroscopy; thermal analysis.

Введение

В настоящее время широкое распространение получили огнезащитные вспучивающиеся покрытия (ОВП) — тонкослойная огнезащита. Суть такой защиты металлических конструкций от воздействия высоких температур заключается в превращении ее в пенококсовые ячеистые слои, которые предохраняют защищаемую поверхность в течение определенного времени [1]. Огнезащитный состав при этом под воздействием тепла расширяется, и ячейки жесткого коксового слоя заполняются газообразными негорючими продуктами, выделяющимися в процессе термической деструкции.

Как правило, ОВП содержат следующие основные компоненты [2 – 4]: антипирен (например, полифосфат аммония); источник углерода (например, пентаэритрит или дипентаэритрит); вспучивающий агент (например, меламин); пленкообразователь (связующее, например, акриловая смола или поливинилацетатная дисперсия).

В процессе эксплуатации ОВП неизбежно происходит их разрушение, которое связано с протеканием в пленках необратимых химических и физических процессов под влиянием внешних и внутренних факторов. Так, под воздействием повышенной влажности огнезащитные составы начинают разлагаться, снижается их адгезионная прочность, наблюдаются отслоение и растрескивание материала. ОВП теряют водорастворимые компоненты, что приводит к дисбалансу их состава и нарушению механизмов защитных химических процессов при воздействии температуры [5 – 8].

Цель работы — исследование изменений компонентного состава ОВП в процессе их эксплуатации, а также при воздействии высоких температур.

Методы, материалы, оборудование

Изменения компонентного состава ОВП исследовали методами ИК спектроскопии, рентгенофазового и термического анализов.

Образцы ОВП (табл. 1) получали путем его нанесения с помощью кисти на металлическую подложку (ГОСТ 8832–76), затем проводили сушку до образования твердого сухого слоя покрытия. Искусственное старение (на 3, 6 и 9 лет) осуществляли в климатических камерах, нагрев (до 300 и 500 °С) — в муфельной печи (ГОСТ 9.401–91).

При рентгенофазовом анализе использовали дифрактометр «Дифрей-401» (рентгенооптическая схема Брегга — Брентано, острофокусная трубка БСВ-33, напряжение на трубке — 25 кВ, сила тока — 3 мА, хромовый анод, щель коллиматора — 0,5 мм, изогнутый позиционно-чувствительный детектор, диапазон одновременной регистрации — 43°). Дифракционные спектры регистрировали в диапазоне углов 2θ 10 – 75° с вращением образца (экспозиция — 300 с). ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре «ФСМ 1201» в диапазоне 4000 – 400 см⁻¹ (разрешение — 4 см⁻¹, число сканов — 4). При термическом анализе применяли анализатор марки STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), сочетающий методы термogravиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (ат-

Таблица 1. Характеристики исследуемых составов

Table 1. Characteristics of the studied samples

Характеристика	ОВП 1	ОВП 2	ОВП 3	ОВП 4
Цвет	Белый матовый	Белый матовый	Белый матовый	Белый матовый
Плотность, г/см ³	1,2 – 1,4	1,28 – 1,34	—	—
Сухой остаток, %	50 – 70	70	60	66,5 – 73,5
Расход, кг/м ²	2	1,62	1,78	1,74
Адгезия	1	2	—	2
Срок эксплуатации, лет	15	20	15	15

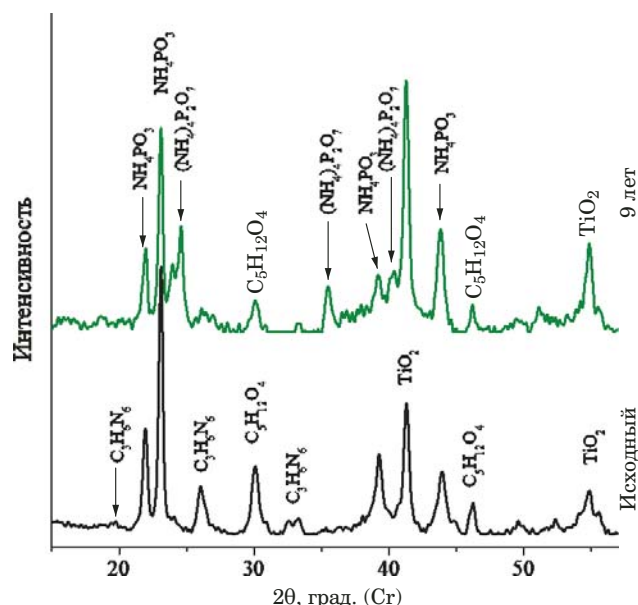


Рис. 1. Дифрактограммы исходного и состаренного образцов ОВП 1

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the initial and aged IFR 1 samples

мосфера — воздух, расход газа — 100 (продувочный) и 50 мл/мин (азот, защитный), скорость нагрева — 20 °С/мин, конечная температура — 800 °С).

Обсуждение результатов

Качественный рентгенофазовый анализ (программный комплекс Diffract, база дифракционных данных PDF2) показал, что исходные образцы представлены следующими фазами: фосфат аммония NH_4PO_3 , пентаэритрит $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$, меламин $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ и рутил TiO_2 . По мере старения покрытия (рис. 1) на дифрактограммах помимо основных фаз появляется кристаллическая фаза дифосфаттетрааммония $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. Вместе с тем практически полностью исчезают или значительно уменьшаются дифракционные максимумы, относящиеся к фазе меламин и пентаэритрита. Постепенно растет диффузная составляющая, что может свидетельствовать об увеличении доли аморфной фазы. Отношение интегральных интенсивностей дифракционного максимума (110) фосфата аммония к диффузной составляющей уменьшается от исходного образца к состаренному (9 лет) в 1,5 раза.

При нагреве образцов (до 300 °С) сначала происходит термическое разложение пентаэритрита и полифосфата аммония, а затем — эндотермическое разложение меламин, что подтверждается исчезновением характерных дифракционных максимумов на дифрактограммах (рис. 2, табл. 2). Это согласуется с экспериментальными данными термического анализа [8]. При увели-

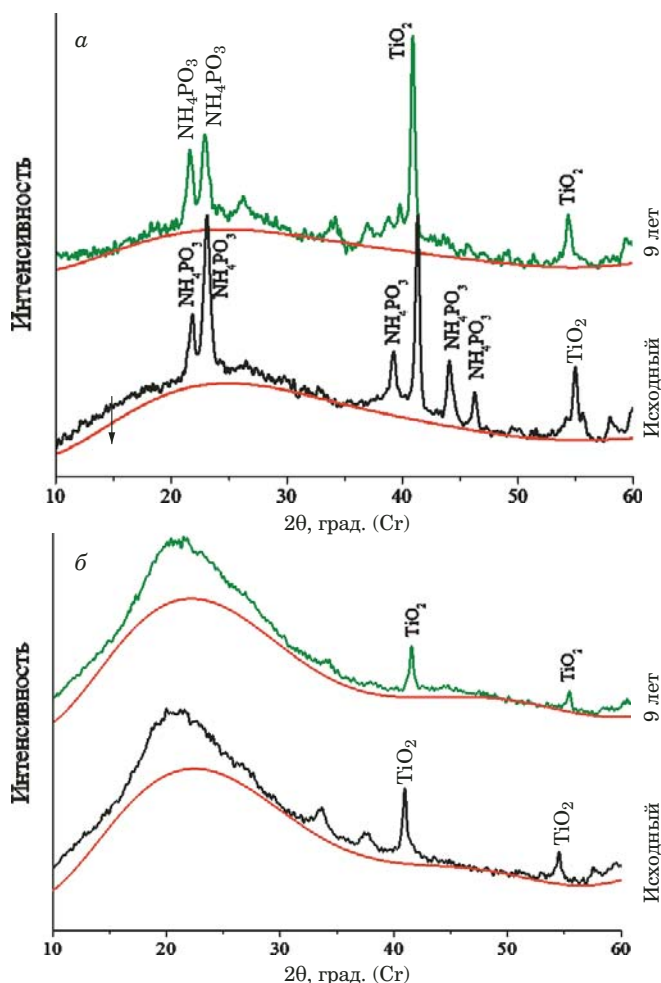


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ОВП 1, отожженных при 300 (а) и 500 °С (б) (красная линия — фон)

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of IFR1 samples after their annealing at a temperature of 300 (a) and 500 °C (b) (red line — background line)

чении температуры (до 500 °С) образцы резко аморфизируются (на дифрактограммах надежно идентифицируются только пики TiO_2).

Отметим, что с увеличением времени службы покрытия и при температурных воздействиях аморфная компонента состава растет, а кристаллическая — уменьшается. Это согласуется с данными исследования пенококсового слоя, образующегося при отжиге [9, 14].

На рис. 3 приведены ИК-спектры образцов ОВП1. Видно, что в исходном состоянии присутствуют характерные линии поглощения, принадлежащие фосфату аммония (2443, 1257, 1080, 480 cm^{-1}), меламину (3477, 3416, 3120, 1650, 1560, 1435 cm^{-1}) и пентаэритриту (3304, 1014 cm^{-1}). С ростом старения полосы меламин расплываются и смещаются, полосы пентаэритрина уменьшаются постепенно. Полосы 3430, 1670, 1504, 1274, 1089, 900 и 480 cm^{-1} (9 лет) относятся преимущественно к P—O (P—O—P) и N—H связям [10 – 12].

Основные изменения состава ОВП при отжиге связаны с разложением полифосфата аммония и возникновением солевой реакции между компонентами с образованием комплексного промежуточного соединения [13].

Старение и отжиг (300 °С) приводят к перестройке фосфатов, в результате чего происходит разрыв основной полифосфорной цепи полифосфата аммония с образованием фосфорноэфирных групп ($\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$). Это проявляется на ИК-спектрах в виде полос, принадлежащих свободным функциональным группам, включая $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ (1020 cm^{-1}) и $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ (1240 cm^{-1}). Увеличение температуры отжига (до 500 °С) ведет к образованию циклических сложноэфирных продуктов, что ха-

рактеризуется появлением свободных функциональных групп $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (1090 cm^{-1}) и $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ (988 cm^{-1}). Полосы-двойники (при 300 °С — 2333, 2365 cm^{-1} и при 500 °С — 2860, 2930 cm^{-1}) говорят о появлении в образцах вариаций меламинавых смол.

ДСК-данные получали с помощью ДСК-сенсора путем фиксации изменения тепловых потоков, происходящих в образце, в зависимости от температуры. Одновременно регистрировали по-

Таблица 2. Фазовый состав кристаллической составляющей образцов

Table 2. Phase composition of the crystal part of samples

Фазовый состав	ОВП 1	ОВП 2	ОВП 3	ОВП 4
Исходные				
Полифосфат аммония	38	43	31	47
Пентаэритрит	13	8	15	12
Меламин	8	9	6	4
Диоксид титана	12	13	15	23
Аморфная фаза	29	27	31	14
Состаренные (9 лет)				
Полифосфат аммония	38	38	28	41
Пентаэритрит	6	6	11	5
Меламин	2	7	6	4
Диоксид титана	12	10	15	20
Аморфная фаза	42	39	40	30
Отожженные (500 °С)				
Полифосфат аммония	8	—	—	—
Диоксид титана	12	—	—	—
Аморфная фаза	80	—	—	—

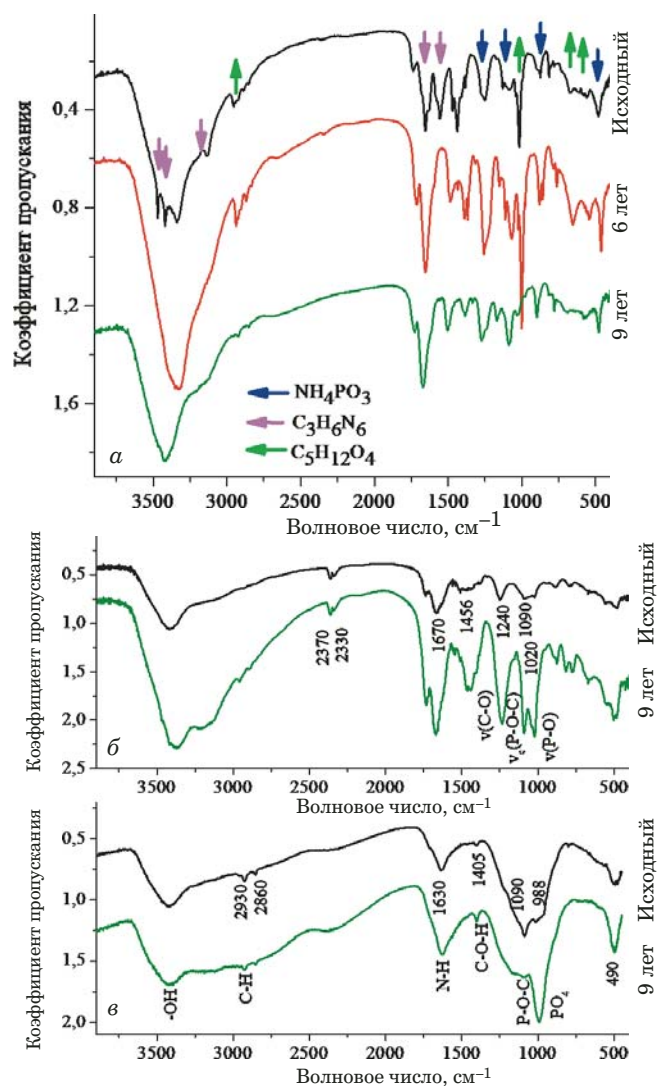


Рис. 3. ИК-спектры образцов ОВП 1 с различной степенью старения (стрелками отмечены полосы, характерные для чистых фаз) (а), а также после отжига при 300 (б) и 500 °С (в)

Fig. 3. IR-spectra of IFR1 samples of different ageing degree (arrows mark the bands characteristic of pure phases) (a) and after annealing at a temperature of 300 (a) and 500 °C (b)

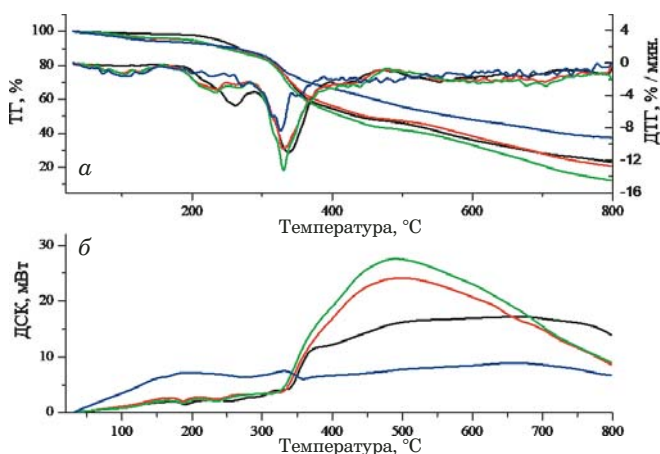


Рис. 4. ТГ-, ДТГ- (а) и ДСК-кривые (б) ОВП 1 (исходный — зеленый, состаренный на 3 года — красный, 6 лет — коричневый, 9 лет — синий)

Fig. 4. TG-, DTG- (a), and DSK-curves (b) of IFR 1 samples (initial — green, aged for 3 years — red, 6 years — brown, 9 years — blue)

тери массы образцов и скорости ее изменения [9, 14].

На рис. 4 представлены термоаналитические кривые для различных сроков эксплуатации покрытия.

Видно, что состаренные образцы в отличие от исходных начинают терять массу в более низком температурном диапазоне (около 100 °С) (ТГ-кривые). Плавное уменьшение массы с ростом температуры приобретает более интенсивный характер. Этап деструкции массы 9-летних образцов фиксировали при более высоких (по

сравнению с исходными составами) температурах (220 – 300 °С), что свидетельствует о протекании основных реакций в более поздней стадии. При этом остаточная масса у них была больше, чем у исходных образцов.

С увеличением срока старения для большинства анализируемых ОВП отмечали падение скорости потери массы (ДТГ-кривые).

Эндотермические экстремумы (ДСК-кривые) с ростом периода эксплуатации становятся менее выраженными (пики около 186 и в диапазоне 160 – 340 °С) или совсем исчезают. Экзотермиче-

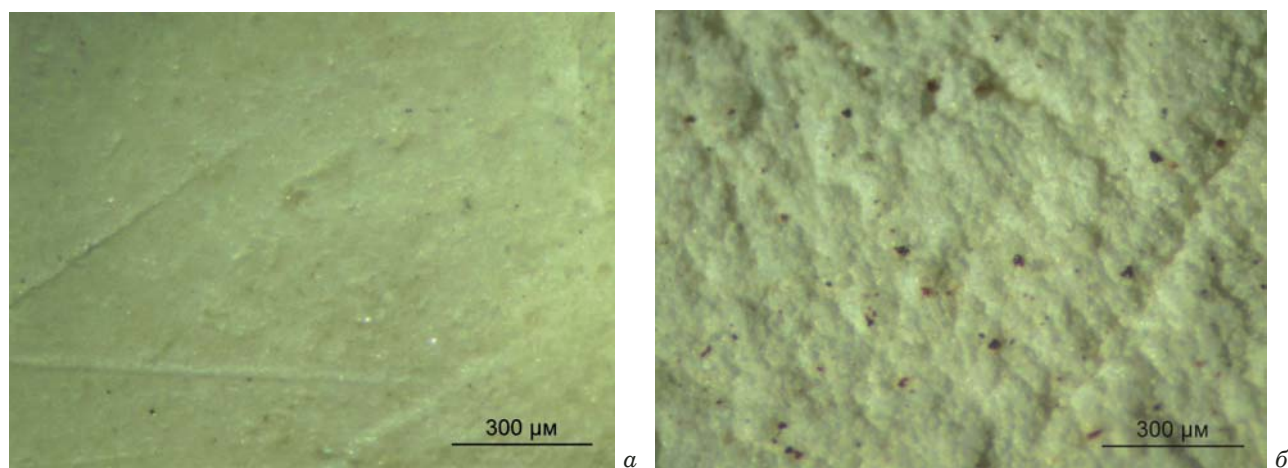


Рис. 5. Поверхности исходного (а) и состаренного (б) образцов ОВП 4

Fig. 5. Surfaces of initial (a) and aged (b) IFR 4 samples



Рис. 6. Образцы ОВП 1 после нагрева: а — исходный; б, в — состаренные на 3 и 6 лет соответственно

Fig. 6. IFR 1 samples after heating: a — initial composition; b, c — aged for 3 and 6 years, respectively

ский пик (около 500 °C) также уменьшается, исчезая у 9-летних образцов.

Оценка температурных диапазонов деструкции для «чистых» компонентов ОВП (пентаэритрит, полифосфат аммония, меламин) в атмосфере воздуха показала, что температурные характеристики основных этапов теплофизических процессов, полученные экспериментальным путем, согласуются с уже известными данными [15]. Эндотермические пики на термоаналитических кривых для исследуемых образцов приходились на те же температурные интервалы, что и в случае «чистых» компонентов.

При исследовании поверхности с помощью стереоскопического микроскопа «Альтами СМ0745 (СМ0745-Т)» выявили, что исходный огнезащитный состав существенно отличается от состаренного (9 лет), имеющего множественные вкрапления коричневого цвета и более рыхлую, пористую структуру (рис. 5).

Для исследования теплофизических свойств после нанесения ОВП на пластины (размер 140 × 70 мм) [9, 14] осуществляли отжиг последних и далее определяли величину вспучивания при помощи штангенциркуля.

В результате термического воздействия (рис. 6) объем покрытия увеличивался. При этом на поверхности пластины образовывалось двухцветное вещество. Белая часть представляла собой рыхлую, пеноподобную субстанцию, черная (прилегающая к металлу) — пористую упругую пену (коксовый остаток). После отжига фиксировали частичное опадение верхней вспененной части. При увеличении срока эксплуатации (6 лет) величина коксового остатка уменьшалась примерно в два раза по сравнению с исходным составом.

Для других анализируемых составов картина была аналогичной.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что в результате климатического и термического воздействий происходит постепенное уменьшение степени кристалличности ОВП с одновременным разложением фаз полифосфата аммония, пентаэритрита и меламина. При этом уменьшение концентрации пентаэритрита и меламина (почти в три раза относительно исходного состояния) свидетельствует о понижении качества пенококса и величины вспучивания. Рост термического воздействия (до 500 °C) приводит к значительному нарушению кристаллической структуры основных компонентов ОВП, активной карбонизации и аморфизации фосфата аммония и его фрагментов, что проявляется в раз-

рушении структуры защитного пенококсового слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Н. В., Дудеров Н. Г., Булага С. Н. и др. Оценка огнезащитных свойств покрытий в зависимости от сроков их эксплуатации: методика. — М.: ВНИИПО, 2016. — 31 с.
2. Ненахов С. А., Пименова В. П., Натейкина Л. И. Влияние наполнителей на структуру пенококса на основе полифосфата аммония / Пожаровзрывобезопасность. 2009. № 7. С. 51 – 60.
3. Ломакин С. М., Заиков Г. Е. Замедлители горения для полимеров / Энциклопедия инженера-химика. 2011. № 9.
4. Camino G., Lomakin S. Fire retardant materials. — Cambridge: CRC Press and Woodhead Publishing, 2001.
5. Полякова В. И., Зыбина О. А. Влияние характеристик диоксида титана на огнезащитную эффективность коксообразующих защитных покрытий. / III международная науч.-техн. конф.: тезисы докл. — СПб.: СПбГИКиТ, 2016. С. 37 – 38.
6. Павлович А. В., Владенков В. В. и др. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия / Лакокрасочная промышленность. 2012. № 5. С. 22 – 27.
7. Зыбина О. А., Якунина И. Е., Бабкин О. Э. и др. Специфические реакции ингредиентов в огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композициях / Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 12. С. 30 – 33.
8. Ненахов С. А., Пименова В. П. Влияние концентрации газообразующего агента на закономерности развития пенококса огнезащитных составов / Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 19. № 3. С. 14 – 25.
9. Баженев С. В., Наумов Ю. В., Мотина Л. В. Определение теплоизолирующих свойств огнезащитных покрытий по металлу. — М.: ВНИИПО, 1998. — 19 с.
10. Инфракрасные спектры лакокрасочных покрытий автотранспортных средств / Под ред. В. А. Коптюг. — Новосибирск, 1987. — 203 с.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Иностранная литература, 1963. — 201 с.
12. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. — М.: Иностранная литература, 1961. — 110 с.
13. Xingyou Chen, Yinghong Chen. Synthesis of a hydrogen-bonded complex intumescent flame retardant through supramolecular complexation and its application in LDPE foam / Royal Society of Chemistry. 2017. N 7. P. 31298 – 31309.
14. Смирнов Н. В., Булага С. Н., Дудеров Н. Г. Оценка допустимого срока эксплуатации тонкослойных огнезащитных покрытий в различных климатических условиях: методика. — М.: ВНИИПО, 2015. — 38 с.
15. Ненахов С. А., Пименова В. П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония / Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 19. № 8. С. 11 – 58.

REFERENCES

1. Smirnov N. V., Duderov N. G., Bulaga S. N., et al. Assessment of fireproof properties of coverings depending on terms of their operation: technique. — Moscow: VNIPO, 2016. — 31 p. [in Russian].
2. Nenakhov S. A., Pimenova V. P., Nateykina L. I. Influence of Fillers on the Structure of Foam Coke Based on Ammonium Polyphosphate / Pozharovzryvobezopasnost'. 2009. N 7. P. 51 – 60 [in Russian].
3. Lomakin S. M., Zaikov G. E. Combustion moderators for polymers / Entsiklopediya inzhenera-khimika. 2011. N 9 [in Russian].
4. Camino G., Lomakin S. Fire retardant materials. — Cambridge: CRC Press and Woodhead Publishing, 2001.
5. Polyakova V. I., Zybina O. A. Influence of titanium dioxide characteristics on fire-retardant efficiency of coke-forming pro-

- ective coatings / III International Scientific and Technical Conference: theses of reports. — St. Petersburg: SPbGKIIT, 2016. P. 37 – 38 [in Russian].
6. **Pavlovich A. V., Vladenkov V. V., et al.** Flame retardant bulging coatings / *Lakokras. Promyshl.* 2012. N 5. P. 22 – 27 [in Russian].
 7. **Zybina O. A., Yakunina I. E., Babkin O. E., et al.** Specific reactions of ingredients in flame retardant expandable paint compositions / *Lakokras. Mater. Ikh Primen.* 2014. N 12. P. 30 – 33 [in Russian].
 8. **Nenakhov S. A., Pimenova V. P.** Influence of the concentration of the gaseous agent on the patterns of development of the foam of fire retardant compositions / *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2010. Vol. 19. N 3. P. 14 – 25 [in Russian].
 9. **Bazhenov S. V., Naumov Yu. V., Motina L. V.** Determination of heat-insulating properties of flame-retardant coatings on metal. — Moscow: VNIPO, 1998. — 19 p. [in Russian].
 10. **Coptug V. A.** (ed.) Infrared spectra of paint coatings of motor vehicles. — Novosibirsk, 1987. — 203 p. [in Russian].
 11. **Bellamy L.** Infrared spectra of complex molecules. — Moscow: Inostrannaya literatura, 1963. — 201 p. [Russian translation].
 12. **Cross A.** Introduction to practical infrared spectroscopy. — Moscow: Inostrannaya literatura, 1961. — 110 p. [Russian translation].
 13. **Xingyou Chen, Yinghong Chen.** Synthesis of a hydrogen-bonded complex intumescent flame retardant through supramolecular complexation and its application in LDPE foam / *Royal Society of Chemistry.* 2017. N 7. P. 31298 – 31309.
 14. **Smirnov N. V., Bulaga S. N., Duderov N. G.** Estimation of the permissible life of thin-layer fire-retardant coatings in different climatic conditions: methodology. — Moscow: VNIPO, 2015. — 38 p. [in Russian].
 15. **Nenakhov S. A., Pimenova V. P.** Physical chemistry of foaming flame retardant coatings based on ammonium polyphosphate / *Pozharovzryvbezopasnost'*. 2010. Vol. 19. N 8. P. 11 – 58 [in Russian].