

УДК 54-114, 54.084

**Изучение изменений компонентного состава огнезащитных  
вспучивающихся покрытий при их эксплуатации методами  
рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии**

Пьянкова Л.А.<sup>1</sup>, к.г.-м.н; Архипов С.Н.<sup>1</sup>; Краснова Л.Ю.;  
Умрихина М.Ю.<sup>2</sup>; Уткин С.В.<sup>2</sup>

[difray@sinstr.ru](mailto:difray@sinstr.ru)

<sup>1</sup>АО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по г. Санкт-Петербургу

***Аннотация:***

Проведен рентгенодифракционный сравнительный анализ, а также исследованы ИК-спектры образцов огнезащитных вспучивающихся покрытий (ОВП) искусственно подверженных климатическому старению и термическому воздействию. Оценена степень кристалличности образцов, изменение фазового и полуколичественного состава образцов с целью фиксации изменений компонентного состава вспучивающихся покрытий при их эксплуатации.

***Ключевые слова:***

огнезащитные вспучивающиеся покрытия, старение покрытий, сравнительный рентгенофазовый и ИК анализ

В настоящее время наибольшее распространение из огнезащитных средств получили вспучивающиеся огнезащитные покрытия – так называемая тонкослойная огнезащита. Суть такой защиты металлических конструкций от воздействия высоких температур при пожаре заключается во вспучивании и превращении в кокс или в пенококсковые ячеистые слои поверхностного слоя материала, подверженного воздействию пламени. Образующийся при этом вспененный коксовый слой предохраняет в течение определенного времени защищаемую поверхность (или нижележащие слои) от воздействия пламени и высоких температур [1].

Как правило, вспучивающиеся покрытия содержат четыре основных «синергетических» компонента:

- антипирен, например, дегидратирующий или карбонизирующий агент, в частности полифосфат аммония, который при температуре выше 200 °С высвобождает полифосфорную кислоту;

- источник углерода – органическое вещество, например, пентаэритрит или дипентаэритрит, которое обугливается при горении и под воздействием полифосфорной кислоты превращается в углеподобный продукт;

- вспучивающий агент, например, меламин, который при разложении образует газообразные продукты ( $N_2$ ,  $NH_3$ );

- пленкообразователь, например, акриловая смола или поливинилацетатная дисперсия [2].

В процессе эксплуатации огнезащитных покрытий неизбежно происходит их разрушение, которое связано с протеканием в пленках необратимых химических и физических процессов под влиянием внешних и внутренних факторов. Внешние признаки разрушения покрытий – растрескивание, отслаивание, потеря глянца, изменения цвета и т.д. При старении изменяются практически все свойства покрытий: механические, химические, электрические, оптические и др. На определенной стадии старения покрытие перестает выполнять свои защитные функции и требуется

его замена [3]. Проблема долговечности имеет не только научно-технический интерес и большое экономическое значение, но и играет важную роль в обеспечении пожарной безопасности объекта.

Известно, что под воздействием производственной атмосферы и повышенной влажности огнезащитные составы в течение длительной эксплуатации (более 3 лет) начинают разлагаться, снижается их адгезионная прочность, происходит отслоение и растрескивание покрытий. Также происходит вымывание из покрытия водорастворимых компонентов, что приводит к дисбалансу рецептуры и к нарушению механизмов ожидаемых химических процессов при воздействии температуры [4].

Поскольку ОВП являются многокомпонентными композиционными материалами, то при вспенивании и коксообразовании возможно большое число взаимодействий между компонентами образовавшегося огнезащитного покрытия. А так как основные реакции, приводящие к получению защитного пенококсового слоя, протекают в области высоких температур, это затрудняет моделирование процессов и получение информации о форме взаимосвязи как между климатическими факторами в природных условиях, так и между отдельными видами разрушений покрытий, вызванных этими факторами.

Цель данной работы – изучить изменения компонентного состава, происходящие в процессе эксплуатации покрытий и при воздействии на них высоких температур.

### *Методика эксперимента*

В качестве объектов испытаний были использованы 11 образцов лакокрасочного вспучивающегося покрытия, подверженного климатическим воздействиям (искусственное старение – 3, 6 и 9 лет в климатических камерах по ГОСТ 9.401-91, метод 15) и дальнейшему нагреву в муфельной печи до температур 300 и 500 °С. Образцы краски были получены путем перемешивания и нанесения с помощью кисти на металлическую подложку,

предварительно обработанную по ГОСТ 8832-76, и высушены до получения твердого сухого слоя покрытия при нормальных условиях.

В качестве объектов исследования выступали образцы огнезащитного состава «Терма» (производитель ООО «НИЦ С и ПБ»). Из технической документации на огнезащитный состав известно, что краска «Терма» представляет собой суспензию наполнителей, пигментов, антипиренов в водной среде с добавлением специальных веществ. Срок эксплуатации краски – 10 лет.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на настольном дифрактометре Дифрей-401 (производство АО «Научные приборы», Россия) в рентгено-оптической схеме Брегга-Брентано (острофокусная трубка БСВ-33, напряжение на трубке 25 кВ, ток 3 мА, анод  $\text{Cr}_{K\alpha}$  (2.29092 Å), щель коллиматора 0,5 мм, изогнутый позиционно-чувствительный детектор, диапазон одновременной регистрации 43 °). Измерения выполнялись в диапазоне углов 2 тета 10–75 градусов с вращением образца и экспозицией 300 сек.

ИК-спектры исследуемых образцов получены на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (производство «Инфраспек», Россия) в диапазоне 4000 – 400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4,0  $\text{см}^{-1}$ , число сканов 4.

### ***Результаты***

Как показал рентгенофазовый анализ ОВП, исходные образцы представлены следующими фазами: фосфат аммония  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (PDF2#220062), пентаэритрит  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$  (311827), меламин  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$  (241654) и рутил  $\text{TiO}_2$  (11292). Причем, помимо кристаллических фаз имеется аморфная составляющая 29 % и менее 1 % фаз мочевины и  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_5$ .

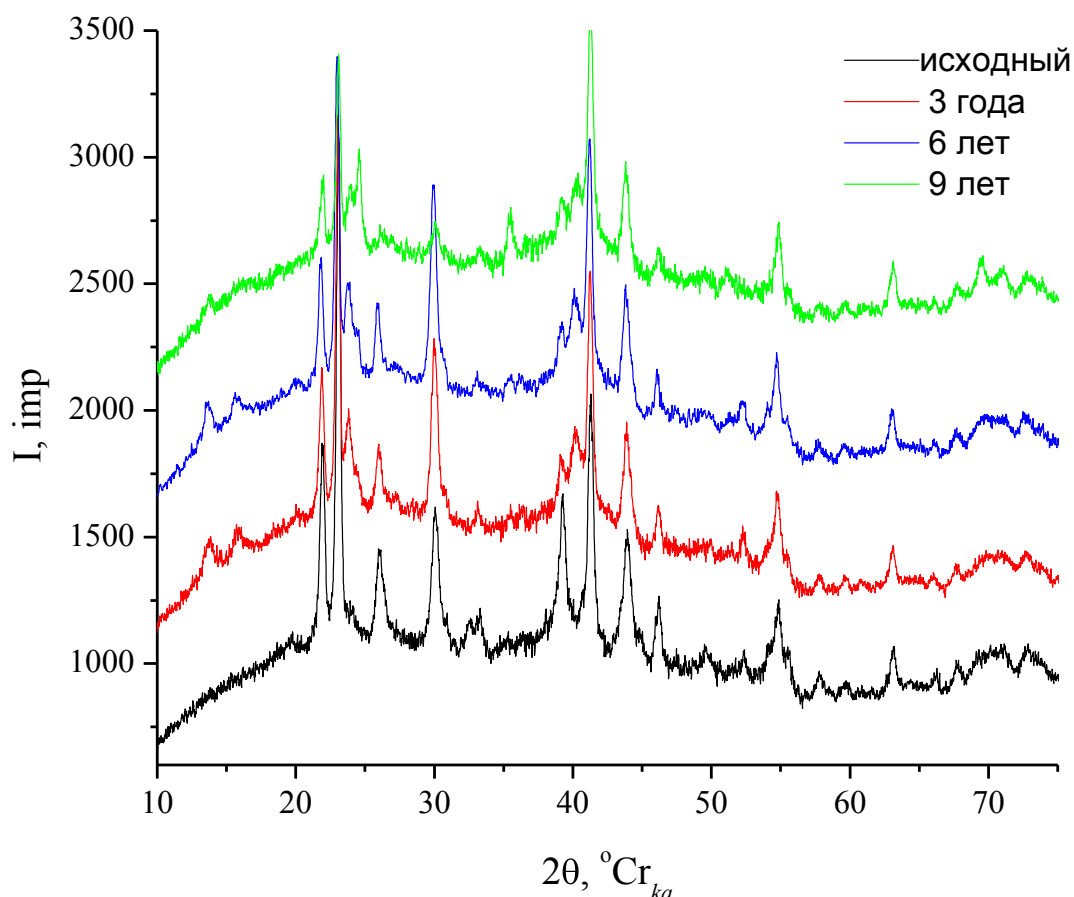


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов ОВП разной степени старения

На рисунке 1 приведены дифрактограммы образцов, подверженных старению, на которых видно, что соотношение основных кристаллических фаз меняется от исходного к состаренным образцам. Так, отношение фаз фосфат аммония/оксид титана плавно уменьшается с увеличением возраста примерно в два раза, а отношение пентаэритрит/меламин – в три раза. С увеличением возраста образцов в результате перекристаллизации основных компонентов увеличивается концентрация кристаллических фаз дифосфата аммония  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_5$  и ацетанилида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ , а также аморфных фаз, что говорит об активном нарушении кристаллических связей.

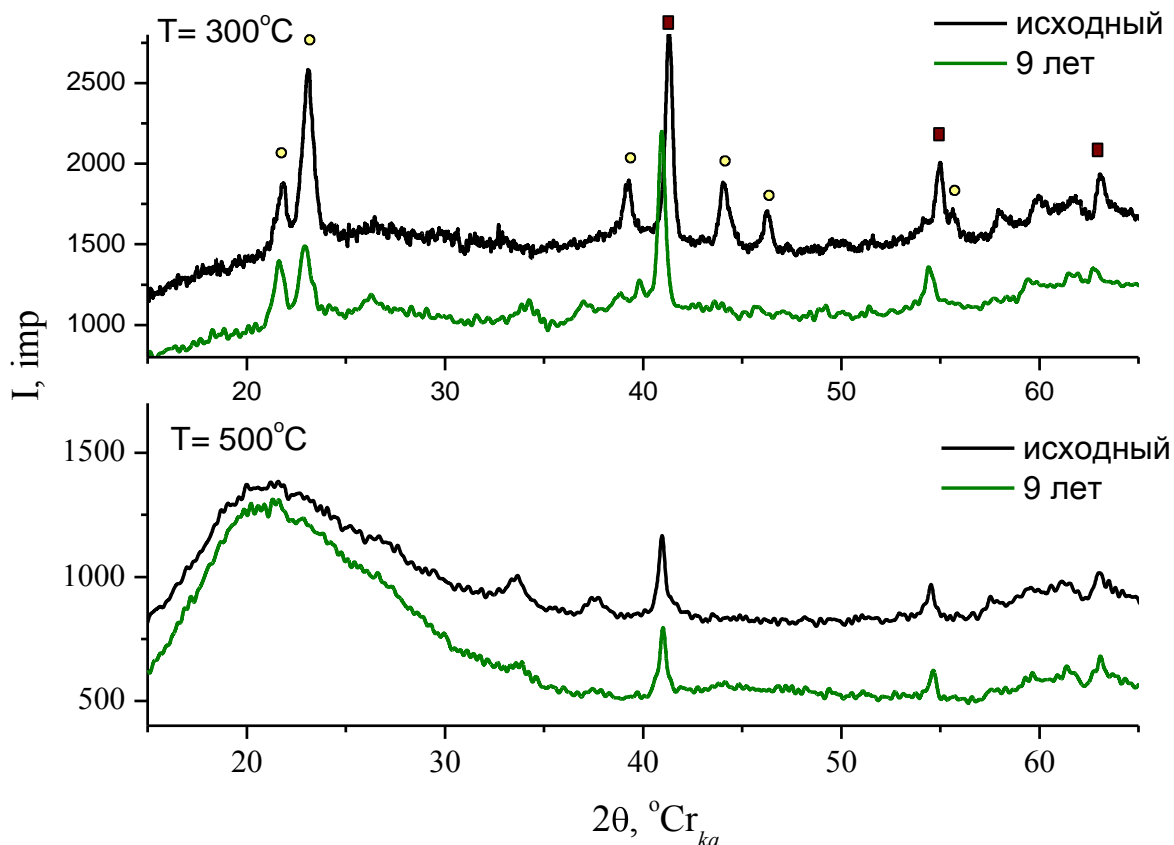


Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов ОВП отожженных при температуре 300 и 500 °С (квадратами отмечены пики, принадлежащие  $\text{TiO}_2$ , а кружками – к фосфату аммония)

При отжиге образцов ОВП при 300 °С (как исходных, так и состаренных) происходит сначала термическое разложение пентаэритрита а затем – эндотермическое разложение меламина, что подтверждается исчезновением характерных дифракционных максимумов на дифрактограммах (рисунок 2). Это согласуется с выводами работы [5], в которой указаны температуры разложения меломина 331 °С, а также температуры перекристаллизации и эндотермического разложения пентаэритрита 186 °С и 304 °С соответственно.

При увеличении температуры до 500 °С происходит резкая аморфизация образцов с разложением полифосфата аммония (365 °С – температура эндотермического разложения, 404 °С – экзотермический

эффект окисления ПФА, согласно [5]), на дифрактограммах надежно идентифицируются только линии, принадлежащие к оксиду титана.

Данные ИК-анализа показали, что в исходном образце «Терма» присутствуют характерные линии поглощения, принадлежащие фосфату аммония ( $2443, 1257, 1080, 480 \text{ см}^{-1}$ ), меламину ( $3477, 3416, 3120, 1650, 1560$  и  $1435 \text{ см}^{-1}$ ) и пентаэритриту ( $3304$  и  $1014 \text{ см}^{-1}$ ) (рисунок 3).

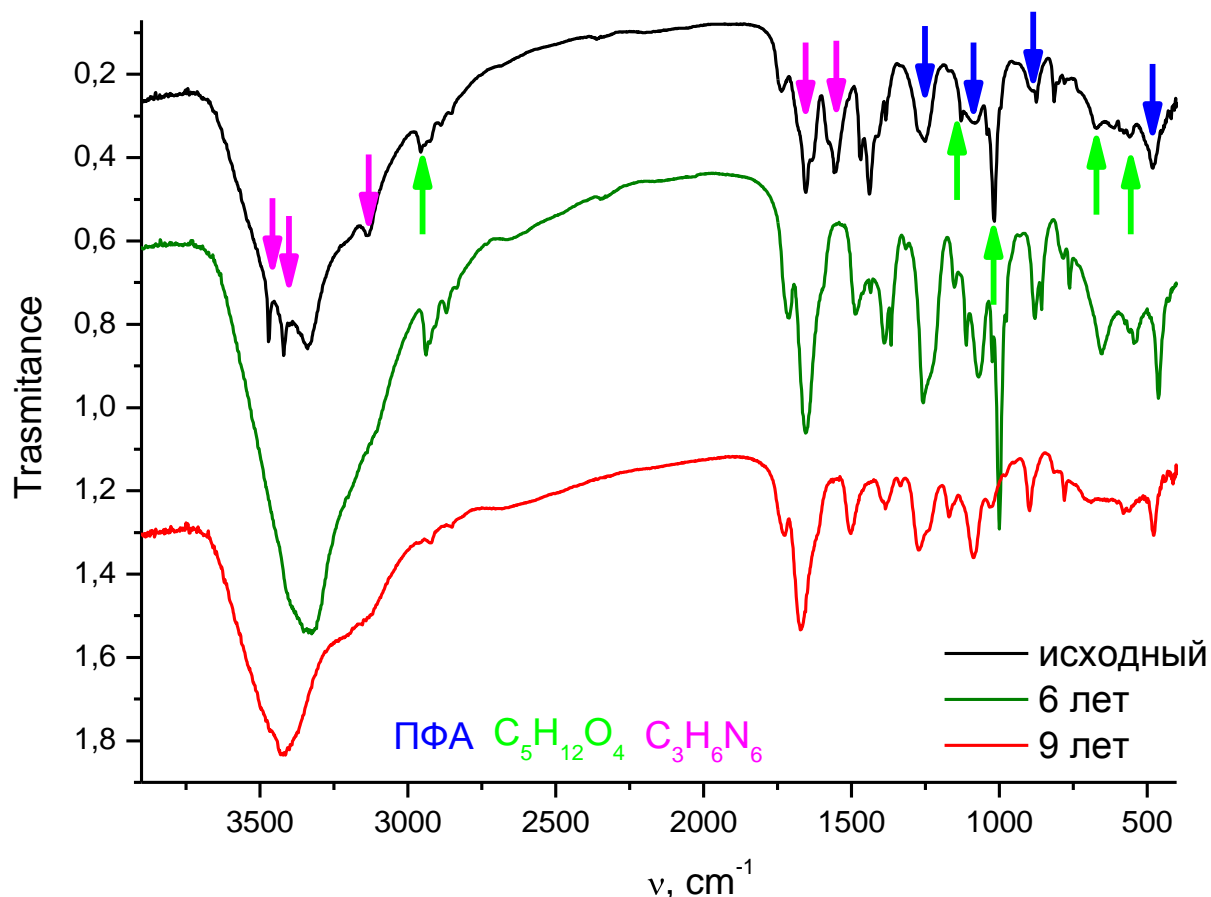


Рисунок 3 – ИК-спектры образцов «Терма» – исходный и состаренные на 6 и 9 лет. Стрелками отмечены полосы, характерные для чистых фаз

В результате старения образцов ИК-спектры постепенно изменяются, характеристические полосы меламин расплываются и смещаются, полосы пентаэритрина уменьшаются постепенно. Образцы девятилетнего возраста старения имеют сильные полосы  $3430, 1670, 1504, 1274, 1089, 900$  и  $480 \text{ см}^{-1}$ , относящиеся преимущественно к P-O (P-O-P) и N-H связям.

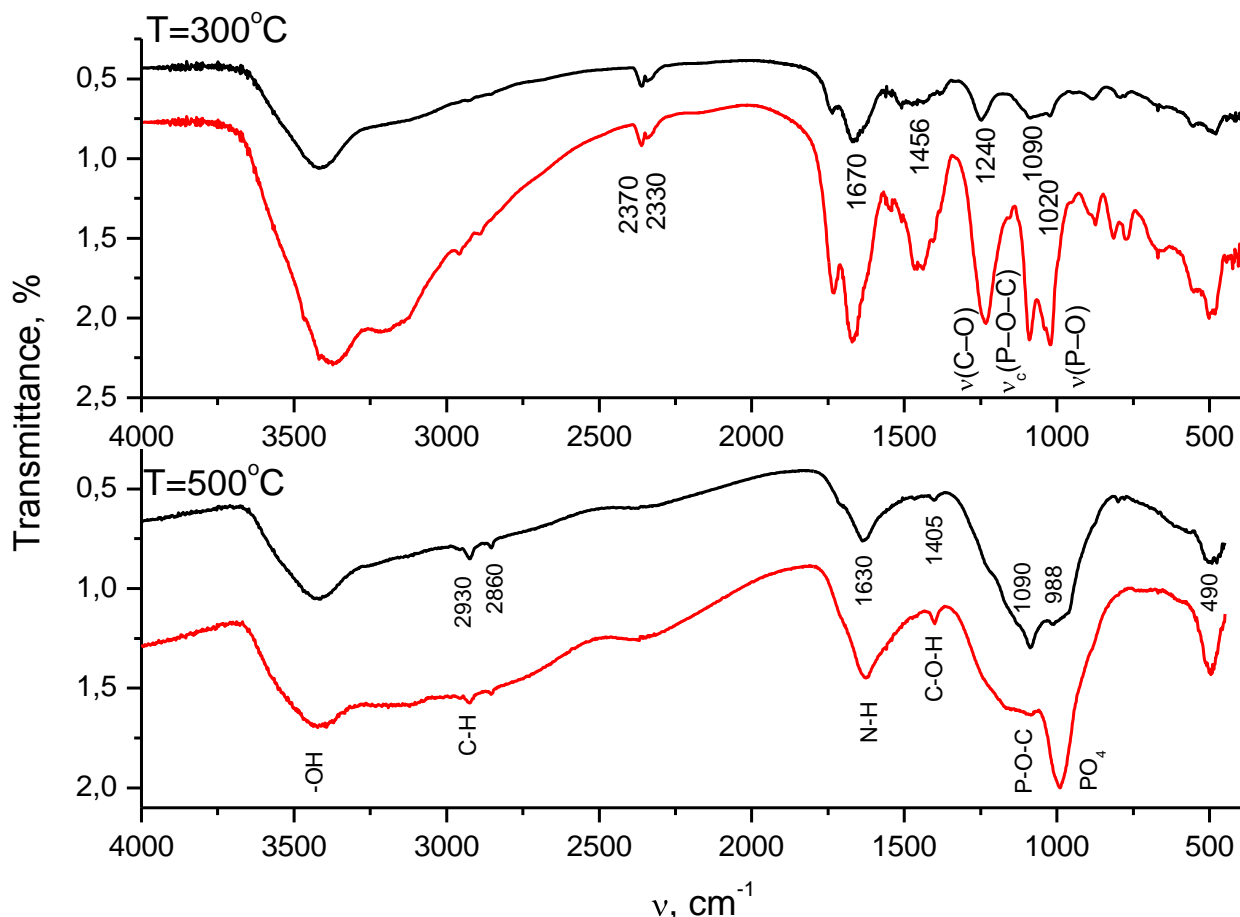


Рисунок 4 – ИК-спектры образцов ОВП после отжига; исходные – черный цвет, состаренные на 9 лет – красный

На рисунке 4 приведены ИК-спектры образцов ОВП отожжённых при температуре 300 и 500 °С. Видно, что состаривание образцов и их отжиг при 300°С приводит к перестройке фосфатов, в результате чего происходит разрыв основной полифосфорной цепи полифосфата аммония с образованием фосфорноэфирных групп –  $\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2$ , что проявляется на ИК-спектрах в виде полос, принадлежащих свободным функциональным группам, включая  $\text{P-O-H}$  ( $1020 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{C-O-H}$  ( $1240 \text{ cm}^{-1}$ ). Увеличение температуры отжига ОВП до 500 °С приводит к образованию циклических сложноэфирных продуктов, что характеризуется появлением свободных функциональных групп  $\text{P-O-C}$  ( $1090 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{P-O-H}$  ( $988 \text{ cm}^{-1}$ ). Появление на ИК-спектрах полос-двойников при температуре 300 °С ( $2333, 2365 \text{ cm}^{-1}$ ) и



при 500 °С (2860, 2930 см<sup>-1</sup>) позволяет говорить о появлении в образцах вариаций меламиновых смол.

### **Выводы**

Как показали данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, в результате климатического и термического воздействия на образцы происходит постепенное уменьшение степени кристалличности с одновременным разложением фаз полифосфата аммония, пентаэритрита и меламина.

Основные изменения состава образца «Терма» при отжиге связаны с разложением полифосфата аммония и образованием аммонийных солей ортофосфорной кислоты и комплексных промежуточных органических соединений. При этом снижение концентрации пентаэритрита и меламина почти в три раза относительно исходного образца позволяет сделать вывод о том, что качество пенококса и величина вспучивания уменьшатся, а, следовательно, огнезащитный состав не сможет в полной мере выполнять свои функции, заявленные производителем.

Увеличение термического воздействия до 500 °С приводит к резкому нарушению трехмерной упорядоченности у образцов, активной карбонизации и аморфизации фосфата аммония и его фрагментов, что проявляется в разрушении структуры защитного пенококсового слоя.

### **Литература**

1. Camino G., Lomakin S. Fire retardant materials/ Ed. by Horrocks A. and Price D. Cambridge: CRC Press and Woodhead Publishing Ltd. – 2001. –Р. 318–336
2. Павлович А.В., Владенков В.В., Изюмский В.Н., Кильчицкая С.Л. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия // Ж. Лакокрасочная Промышленность.– 2012. –№5. – С. 22–27.

3. Зыбина О.А., Якунина И.Е., Бабкин О.Э., Мнацаканов С.С., Войнолович Е.Д. Специфические реакции ингредиентов в огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композициях// Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – №12. – С.30–33.

4. Ямщикова С. А. Кравцов В. В., Бугай Д. Е. Разработка огнестойких покрытий повышенной коррозионной стойкости// Проблема сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. –2007. – №3. – С. 47-49.

5. Инфракрасные спектры лакокрасочных покрытий автотранспортных средств. Под редакцией академика В.А. Коптюга. – Новосибирск. –1987. Выпуск 6. – 203 с.

6. Xingyou Chen and Yinghong Chen Synthesis of a hydrogen-bonded complex intumescent flame retardant through supramolecular complexation and its application in LDPE foam// The Royal Society of Chemistry. – 2017. – 7. –P. 31298–31309.