https://doi.org/10.22227/PVB.2020.29.05.60-70
УДК 54-114, 54.084

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ / ORIGINAL PAPER

Исследование старения огнезащитных вспучивающихся покрытий методами СЭМ, XRD и ИК-спектроскопии

© **М.Ю. Умрихина[1], Т.О. Шорохова[1] ✉, Л.А. Пьянкова[2], А.А. Кудрявцев[3], С.В. Уткин[1]**

1 Судебно-экспертное учреждение Федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу» (Россия, 197046, г. Санкт-Петербург, ул. Пеньковая, 6)

2 АО «Научные приборы» (Россия, 190103, г. Санкт-Петербург, ул. Маршала Говорова, 52)

3 ООО «ТЕСКАН» (Россия, 195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский пр-т, 11)

АННОТАЦИЯ

Введение. Огнезащита металлических конструкций является одной из актуальных проблем повышения огнестойкости сооружений, для чего в настоящее время применяются огнезащитные вспучивающиеся материалы, которые имеют ограниченный срок службы.

Цели и задачи. С целью анализа изменений, происходящих в компонентном составе огнезащитных вспучивающихся покрытий на базе полифосфата аммония – меламина – пентаэритрита, проведено комплексное исследование образцов покрытия отечественного производства, искусственно подверженных климатическому старению (3, 6 и 9 лет).

Методы. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии изучены внешний вид, морфология включений и микроструктура поверхности образцов покрытия. Проведено исследование фазового и структурного состояния методами рентгенодифракционного анализа и ИК-спектроскопии, а также измерение коэффициента вспучивания огнезащитного покрытия.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что коэффициент вспучивания образцов значительно уменьшается с увеличением времени эксплуатации покрытия и уже при достижении 30 % ресурса приводит к снижению предела огнестойкости защищаемой конструкции. В результате старения образцов происходит постепенное изменение их фазового состава, вызванное уменьшением содержания меламина на 40 %, полифосфата аммония на 15 %, а также перераспределением других компонентов в системе, в результате чего меняются микроструктура покрытия и его защитные свойства.

Выводы. В процессе эксплуатации огнезащитного покрытия под действием внешних факторов происходят изменения, влияющие на способность покрытия сохранять заявленные производителем показатели огнезащитной эффективности. Обнаруженные в результате данного исследования закономерности можно применять для изучения образцов, изъятых с объектов защиты, с целью выявления отклонений от исходного состояния покрытия и прогнозирования его действительного срока службы.

Ключевые слова: коэффициент вспучивания; огнезащитная эффективность; структура покрытия; компонентный состав; срок эксплуатации

Для цитирования: *Умрихина М.Ю., Шорохова Т.О., Пьянкова Л.А., Кудрявцев А.А., Уткин С.В.* Исследование старения огнезащитных вспучивающихся покрытий методами СЭМ, XRD и ИК-спектроскопии // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2020. Т. 29. № 5. С. 60–70. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.60-70

✉ *Шорохова Татьяна Олеговна*, e-mail: tanya_ipl_spb@mail.ru

Using scanning electron microscopy, x-ray diffraction and IR spectroscopy to study the ageing of intumescent fire-proof coatings

© **Marina Yu. Umrikhina[1], Tatyana O. Shorokhova[1] ✉, Lyubov A. Pyankova[2], Andrey A. Kudryavtsev[3], Sergey V. Utkin[1]**

1 Testing Fire Laboratory on Saint Petersburg (Penkovaya St., 6, Saint Petersburg, 197046, Russian Federation)

2 Sientific Instruments JSC (st. Marshal Govorov, 26, Saint Petersburg, 190103, Russian Federation)

3 TESCAN Ltd. (Grazhdanskiy Avenue, 11, Saint Petersburg, 195220, Russian Federation)

ABSTRACT

Introduction. The fire protection of metal structures is a relevant present-day problem; its solution implies better fire resistance performance of structures attainable through the application of intumescent fire-proof coatings whose service life expectancy is limited.

Goals and objectives. Comprehensive studies of domestically made coating samples were performed to analyze the changes in the chemical composition of intumescent coatings containing ammonium polyphosphate, melamine, and pentaerythritol. The samples were exposed to artificial climatic ageing (3, 6, and 9 years).
Methods. Optical and scanning electron microscopies were used to study the appearance of samples, the morphology of inclusions and the surface microstructure. X-ray diffraction and IR spectroscopy were employed to study the phase and structural states of samples, and the swelling ratio of fire-proof coatings was also examined.
Results and discussion. It's been found out that the swelling ratio of samples goes down to a significant extent as the time progresses, and when the residual life of a coating reaches 30 %, the fire resistance limit of the structure goes down. Sample ageing is the reason for gradual phase composition changes due to the melamine content reduction by 40 %, ammonium polyphosphate content reduction by 15 % and redistribution of other components that change the microstructure of coatings, as well as their fire retarding properties.
Conclusions. The changes, influencing the ability of a coating to maintain its fire retarding efficiency as declared by the manufacturer, take place in the course of operation of a coating exposed to external factors. The regularities, identified by virtue of this research, can be used to study the samples taken at fire-proofed facilities to identify deviations from the initial condition of a coating and to forecast its actual service life.

Keywords: swelling ratio; fire-proof efficiency; coating structure; composition; service life

For citation: Umrikhina M.Yu., Shorokhova T.O., Pyankova L.A., Kudryavtsev A.A., Utkin S.V. Using scanning electron microscopy, x-ray diffraction and IR spectroscopy to study the ageing of intumescent fire-proof coatings. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety.* 2020; 29(5):60-70. DOI: 10.22227/PVB.2020.29.05.60-70 (rus.).

✉ *Tatyana Olegovna Shorokhova*, e-mail: tanya_ipl_spb@mail.ru

Введение

Применение на объектах огнезащитного вспучивающегося покрытия (ОВП) в современной практике является распространенным способом защиты металлических конструкций от прогрева и разрушения в процессе пожара. В связи с этим образцы данных покрытий служат объектом всестороннего исследования, поскольку гарантийный срок службы ОВП в условиях эксплуатации напрямую связан со сроком эксплуатации самих зданий и сооружений. Одной из важных характеристик огнезащитного вспучивающегося покрытия является его теплоизолирующая способность, которая заключается в способности огнезащитного состава подвергаться расширению под воздействием тепла и препятствовать распространению тепловых факторов в условиях высоких температур.

Согласно [1–7], фосфоро- и азотсодержащие вещества являются одними из основных компонентов, ингибирующих процесс горения. Введение в состав подобного рода вспенивающихся добавок останавливает горение покрытия на начальных этапах возгорания, т.е. на стадии, характеризующейся наибольшим выделением горючих газообразных продуктов и интенсивным дымообразованием, когда формируется вспененный ячеистый коксовый слой [8–17]. Данный слой, плотность которого уменьшается с ростом температуры, предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени [1]. На образование вспененного ячеистого слоя, способного выполнять свои огнезащитные функции, влияет ряд факторов, в том числе условия нанесения покрытия, подготовка поверхности к нанесению покрытия, влияние атмосферных условий и срока эксплуатации.

В соответствии с результатами работы [18], долговечность и сроки службы огнезащитных покрытий в процессе эксплуатации связаны с физико-химическими и биохимическими процессами, сопровождающимися потерей технологических, прочностных и эксплуатационных характеристик, химическими, биохимическими, фотохимическими и физико-химическими процессами — с потерей огнезащитных характеристик, а также процессами на границе покрытие – подложка — с потерей адгезионных характеристик. Конечный срок службы покрытия будет определяться теми процессами, скорость и интенсивность которых преобладает.

В связи с тем, что сроки эксплуатации строительных конструкций исчисляются десятками лет, возникает вопрос сохранения эффекта огнезащиты покрытий в процессе длительной эксплуатации [16, 17]. Анализ литературы показал, что в рекламных материалах часто указывают завышенные сроки службы огнезащитных покрытий [18–19].

Ранее авторами данной работы проводилось исследование четырех ОВП на основе полифосфата аммония – пентаэритрита – меламина на предмет оценки долговечности покрытий, в котором изучались изменения, происходящие с покрытиями при их эксплуатации, т.е. при старении и температурном воздействии [20]. Было обнаружено, что при увеличении возраста старения этих ОВП происходит не только внешнее изменение поверхности покрытий, но и уменьшение коэффициента вспучивания, а также изменение кристаллического фазового состава покрытий.

Целью данной работы является более детальное исследование изменений компонентного и элементного составов ОВП и микроструктурных характеристик, происходящих в процессе эксплуатации

отечественного огнезащитного вспучивающегося покрытия, используемого для защиты металлических конструкций, с заявленным производителями периодом эксплуатации до 15 лет. Результаты данной работы могут стать основой для разработки оценки продолжительности сохранения покрытием огнезащитной эффективности, что напрямую связано с предупреждением возникновения чрезвычайных ситуаций во время пожара.

В настоящий момент действует система национальных стандартов, предъявляющих требования к эксплуатационным характеристикам и методам испытаний по определению свойств и характеристик лакокрасочных материалов, в том числе требования и методы ускоренных климатических испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов. При этом требования стандартов распространяются на лакокрасочные материалы общего назначения и не могут быть применены для испытаний ОВП.

Отсутствие единого методологического подхода в системе стандартизации Российской Федерации к определению эксплуатационных свойств и требований к определению изменений значений огнезащитной эффективности при воздействии климатических факторов, условий и сроков эксплуатации ОВП создает серьезный пробел, позволяющий недобросовестным производителям огнезащитных материалов указывать в технической документации необоснованные эксплуатационные характеристики на выпускаемую продукцию. Отсутствие стандартизированного подхода к определению свойств и методов испытаний ОВП на различных стадиях жизненного цикла создаваемого покрытия приводит не только к значительным финансовым рискам при создании систем пожарной безопасности объектов защиты, но и создает условия к прямому материальному ущербу, травмированию и гибели людей в случае возникновения пожара.

Материалы и методы

Исследуемые образцы огнезащитного вспучивающегося покрытия были предварительно подвержены воздействию климатических факторов (искусственное старение — 3, 6 и 9 лет в климатических камерах по ГОСТ 9.401–91[1], метод 15). Также проведено исследование исходного образца, не подверженного климатическим факторам (далее — несостаренный образец). Согласно технической документации на состав, основа краски — органическая, цвет покрытия — белый матовый, сухой остаток составляет 66,5…73,5 %, расход краски — 1,74 кг/м^2, значение адгезии — 2, срок эксплуатации — 15 лет. Исходный образец представляет собой густую вязкую жидкость белого цвета.

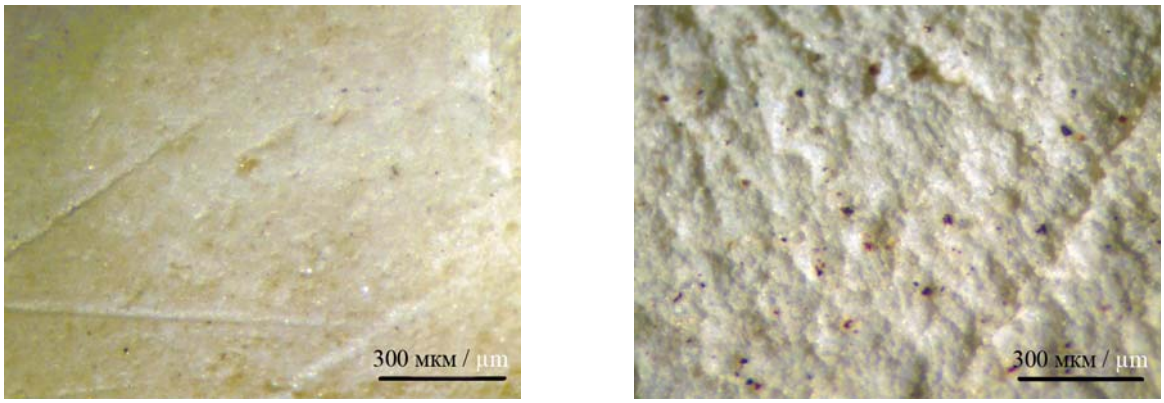
Образцы для анализа получены путем нанесения состава с помощью кисти на металлическую подложку, предварительно обработанную согласно ГОСТ 8832–76[2], и высушивания до получения твердого сухого слоя покрытия при нормальных условиях.

Определение коэффициента вспучивания проводилось на окрашенных составом стальных пластинах марки Ст3 (размером 140 × 80 × 0,9 мм), высушенных в естественных условиях и нагретых до температуры выше 500 °С. Измерялось время, за которое необогреваемая сторона нагреется до 500 °С, и с помощью штангенциркуля измерялась величина вспучивания образца. Значение коэффициента вспучивания рассчитывалось по результатам трех параллельных испытаний как отношение толщины вспученного слоя к исходной толщине покрытия согласно методике [21].

Исследование рельефа поверхности, морфологии включений, а также изучение локального элементного состава фаз в образцах выполнялось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN LYRA3 XMH (производства фирмы TESCAN, Чехия) с электронно-оптической системой на основе катода с полевой эмиссией типа Шоттки. Для определения локального состава включений и построения элементных карт на основе анализа сигнала характеристического рентгеновского излучения использовался энергодисперсионный детектор (ЭДС) Ultime MAX 100 (производства фирмы Oxford Instruments, Великобритания) с энергетическим разрешением 127 эВ и активной площадью рабочего кристалла 100 мм^2. Дополнительная пробоподготовка образца осуществлялась путем напыления тонкого слоя углерода (толщиной около 15 нм) в установке Q150TES (производства фирмы Quorum Technologies, Великобритания) методом термического испарения углеродной нити с целью обеспечить электропроводность поверхностного слоя образцов. Микроанализы на СЭМ и ЭДС проводились при ускоряющем напряжении первичных электронов 10 кВ, токе электронного зонда в диапазоне от 100 пА до 1 нА и в рабочей камере СЭМ при вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Все зарегистрирован-

[1] ГОСТ 9.401–91. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29 марта 1991 г. № 335.

[2] ГОСТ 8832–76. Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания: утвержден Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 21 января 1976 г. № 167, введен в действие 1 января 1977 г.



a *b*

Рис. 1. Вид исходного (*a*) и состаренного на 9 лет (*b*) образцов ОВП (увеличение 45 крат)

Fig. 1. Intumescent fire-proof coating (with the magnification factor being equal to 45): *a* — initial condition; *b* — exposed to the artificial ageing of 9 years

ные спектры характеристического рентгеновского излучения (ЭДС-спектры) обрабатывались в программном пакете AZtec Advanced.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на настольном дифрактометре Дифрей-401к (производства АО «Научные приборы», Россия) в рентгенооптической схеме Брегга – Брентано (острофокусная трубка БСВ-33, напряжение на трубке — 25 кВ, ток — 5 мА, хромовый анод (λ = 2,29091Å), размер щели коллиматора — 0,2 мм, изогнутый позиционно-чувствительный детектор с диапазоном одновременной регистрации — 43°). Регистрация дифракционного спектра порошковых образцов (размерность частиц — 40 мкм) выполнялась в диапазоне углов 2θ от 10 до 75° с вращением образца и экспозицией 600 с. Фазовый полуколичественный анализ осуществлялся в программном комплексе Difract, база дифракционных данных — PDF2.

ИК-спектры исследуемых образцов получены на инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ 1201 (производства фирмы «Инфраспек», Россия) в диапазоне 4000…400 $см^{-1}$ с разрешением 4,0 $см^{-1}$, число сканов — 4. Пробоподготовка образцов осуществлялась с использованием метода таблетирования с KBr (прессование при давлении более 550 МПа с непрерывной откачкой воздуха до 0,1 Па). Анализ спектров проводился в программном пакете Fspec 4.0.0.2.

Результаты и их обсуждение

С помощью стереоскопического микроскопа Альтами СМ0745 (СМ0745-Т) было зафиксировано, что при эксплуатации ОВП происходит внешнее изменение структуры поверхности покрытия (рис. 1). Видно, что образцы, состаренные на 9 лет, имеют более рыхлую, пористую структуру в отличие от несостаренных образцов. При этом шероховатость поверхности покрытий также меняется от 0,9 до 7 мкм для несостаренного и состаренного на 9 лет образцов, соответственно.

Кроме того, увеличение возраста старения на 9 лет приводит к уменьшению коэффициента вспучивания почти в два раза, при допущении его уменьшения не более чем на 30 %, согласно методике [21]. Также в [22] установлено, что при увеличении времени эксплуатации наблюдается уменьшение коэффициента вспучивания.

Параллельно с этими процессами уменьшается время прогрева необогреваемой стороны пластины с ростом срока эксплуатации ОВП более чем на 20 %, при допустимых значениях 15 %, согласно методике [23] (рис. 2). Таким образом, экспериментальные данные показали, что с увеличением периода эксплуатации на 9 лет огнезащитная эффективность исследуемого покрытия снизится настолько, что ОВП перестанет выполнять свои функции.

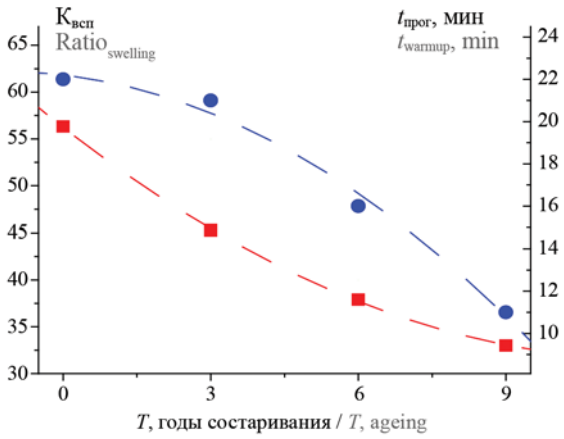
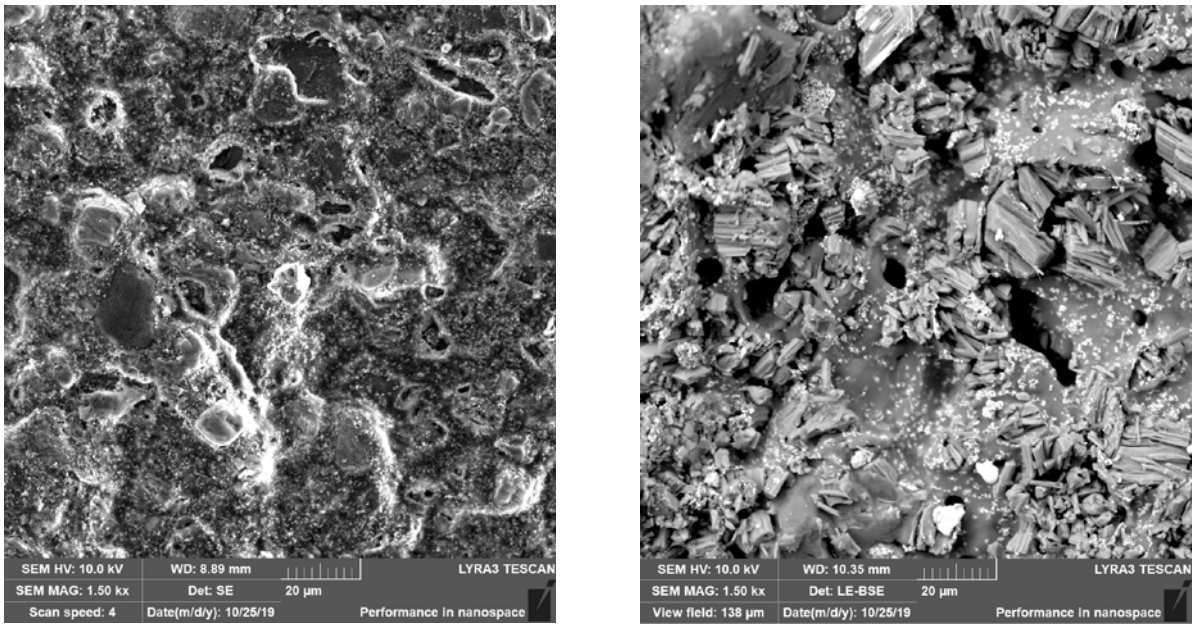


Рис. 2. Зависимость коэффициента вспучивания ($K_{всп}$) и времени прогрева пластины ($t_{прог}$) от срока эксплуатации

Fig. 2. Dependence of the swelling ratio and the metal plate warm-up time on the time of operation



a *b*

Рис. 3. Вид исходного (*a*) и состаренного на 9 лет (*b*) образцов ОВП при увеличении 1500 крат

Fig. 3. An intumescent fire-proof coating sample exposed to the 1,500x magnification: *a* — initial composition; *b* — exposed to artificial ageing (9 years)

Исследование образцов ОВП методом сканирующей электронной микроскопии с высоким пространственным разрешением (~2 нм) показало существенные отличия в морфологии поверхности состаренных и несостаренных покрытий. На рис. 3 приведен вид несостаренного и состаренного на 9 лет образцов ОВП, соответственно. Представлены топологический и композиционный контрасты поверхности покрытия на поле обзора размером 130 × 130 мкм, что соответствует увеличению 1500 крат.

На рис. 3, *a* видно, что поверхность несостаренного образца ОВП состоит из зерен изометрической формы размером до 10 мкм, окруженных пленкой (связующим). Общее количество зерен составляет не более 20 % от общей массы. Поверхность состаренного на 9 лет образца ОВП в основном (на 80 %) состоит из таблитчатых и столбчатых кристаллов размером до 20 мкм с несовершенной спайностью, фрагментарно окруженных пленкой-связующим, причем на некоторых участках она отсутствует.

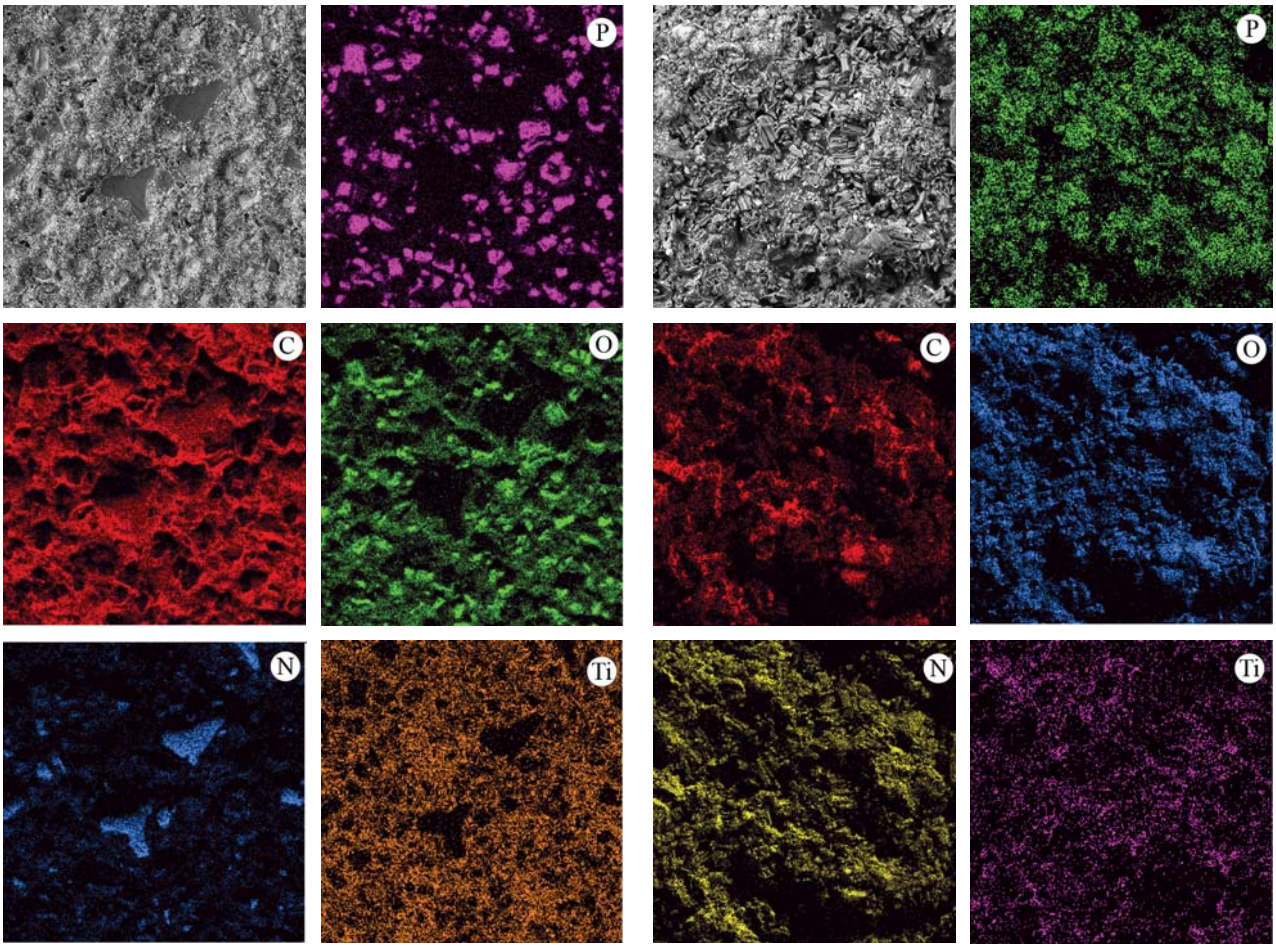
Элементный микроанализ несостаренного и состаренного на 9 лет образцов ОВП методом ЭДС показал, что образцы отличаются и на элементном уровне (рис. 4).

Из карт распределения элементов по поверхности ОВП (см. рис. 4) видно, что в несостаренном образце ОВП всю поверхность равномерно покрывает углерод, что может свидетельствовать об однородном распределении связующего. Кислород также занимает всю поверхность образца за исключением некоторых участков в виде вкраплений разной формы — от крупных треугольников до мелких субмикронных вкраплений, которые образует азот. Фосфор в несостаренном образце ОВП распределен равномерно и представляет собой крупные, до 10 мкм кристаллы призматического вида. Титан представлен равномерно в виде крошки размерностью 1…2 мкм по всей поверхности покрытия.

На состаренном образце ОВП углерод распределен менее равномерно, визуализируются крупные участки без присутствия данного элемента, а фосфор, азот и кислород однородно распределены по всей поверхности, не образуя наблюдаемых ранее вкраплений.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что в процессе старения образцов в покрытии происходят существенное перераспределение фосфоро- и азотосодержащих компонентов и изменение структуры покрытия. Таким образом, можно говорить о протекании необратимых процессов в приповерхностном слое образца под действием внешних факторов.

Это подтверждают и данные, полученные методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. На рис. 5 показаны спектры исходного и состаренных покрытий, из которых видно, что с возрастом спектры изменяются. В табл. 1 приведены характеристические полосы поглощения в соответствии с принадлежностью этих полос к исходным компонентам ОВП (соотнесение полос проводилось согласно [24, 25] и путем сравнения с ИК-спектрами чистых компонентов покрытия).



a *b*

Рис. 4. ЭДС карты распределения элементов ОВП: *a* — исходного образца на поле обзора 220 × 220 мкм; *b* — состаренного на 9 лет образца на поле обзора 210 × 210 мкм

Fig. 4. EDS maps featuring the distribution of intumescent fire proof elements: *a* — the initial sample on the 220 × 220 μm field of view; *b* — the sample exposed to nine-years artificial ageing on the 210 × 210 μm field of view

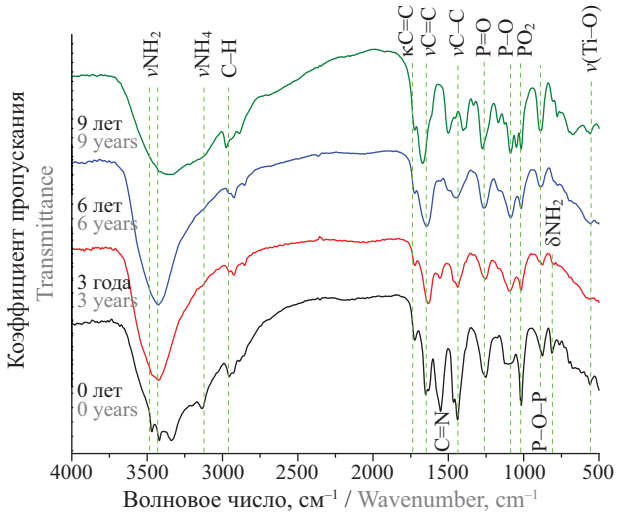


Рис. 5. ИК-спектры образцов ОВП: исходного и состаренных на 3, 6 и 9 лет

Fig. 5. IR-spectra of intumescent fire-proof samples in their initial conditions and following the exposure to artificial ageing (3, 6 and 9 years)

В первые три года старения происходят изменения, затрагивающие аминогруппы меламина и полифосфата аммония. Изменение интенсивности пиков свободной и ассоциированной связи P=O, вероятно, связано с кристаллизацией новых соединений фосфата и аммония. В результате дальнейшего старения становятся заметны изменения в области деформационных колебаний C-H связей и рост влияния -OH, -COH групп, что может служить подтверждением протекания реакций обрыва цепи и роста аморфной составляющей в образце [18, 20]. Появление интенсивной полосы поглощения при 680 см$^{-1}$ в состаренном на 9 лет образце соответствует активной моде анатаза (полиморфная модификация рутила) [26], что возможно в условиях повышения кислотности среды.

Как показал качественный рентгенофазовый анализ ОВП (рис. 6), исходный несостареный образец состоит из следующих кристаллических фаз: фосфат аммония (NH_4PO_3), пентаэритрит ($C_5H_{12}O_4$),

Таблица 1. Принадлежность полос поглощения функциональным группам
Table 1. Distribution of absorption bands between functional clusters

0 лет 0 years	3 года 3 years	6 лет 6 years	9 лет 9 years	Функциональная группа Functional cluster	Фаза / Phase
3477 3416 3329	3423	3430	3358	$n\mathrm{NH_2}$	Меламин / Melamine
3134				$n\mathrm{NH_4^+}$	Полифосфат аммония / Ammonium polyphosphate
2956 2882	2953 2923 2846	2953 2919 2852	2970 2886	C-H/O/OH	Пентаэритрит, связующее Pentaerythritol, the binder
1718	1721	1721	1725	C=O	Связующее / Binder
1647	1627	1641	1670	C=C	Меламин / Melamine
1553	1550	1500	1504	C=N	То же / The same
1439	1431	1449		$n\mathrm{NH_4^+}$	Пентаэритрит / Pentaerythritol
			1402	C-N	Амиды / Amides
1251	1255	1261	1274	P=O	Полифосфат аммония / Ammonium polyphosphate
1120	1164	1164	1171 1120	C-H/O/OH	Пентаэритрит, связующее Pentaerythritol, the binder
1090	1090	1087	1089 1047	P-O	Полифосфат аммония / Ammonium polyphosphate
1013	1016	1016	1013	$\mathrm{PO_2}$	Пентаэритрит / Pentaerythritol
875	872	885	895	P-O-P	Полифосфат аммония / Ammonium polyphosphate
808	802		808	$\delta\mathrm{C\text{-}H}/\delta\mathrm{NH_2}$	Меламин / Melamine
761	771	775	775	P-O	Полифосфат аммония / Ammonium polyphosphate
			674	Ti-O	Анатаз / Anatase
557	563	557	557	ν(Ti-O)	Рутил / Rutile

меламин ($C_3H_6N_6$), рутил (TiO_2) и дифосфат тетрааммония ($(NH_4)_4P_2O_7$) (табл. 2).

С увеличением возраста образцов фазовый состав данного ОВП остается неизменным, но изменяются соотношения кристаллических фаз, увеличивается концентрация дифосфат тетрааммония и уменьшается концентрация меламина. Кроме того, с увеличением возраста образца происходят небольшие (до 2 %) изменения объемов кристаллической ячейки главных фаз: увеличение в случае фосфата аммония и уменьшение в случае оксида титана.

Выводы

Как показали данные комплексного исследования, в результате климатического воздействия происходят существенные изменения компонентного и структурного состава покрытия. Старение покрытий даже на 3 года приводит к снижению концентрации основных компонентов, ингибирующих процесс горения: полифосфата аммония на 15 %

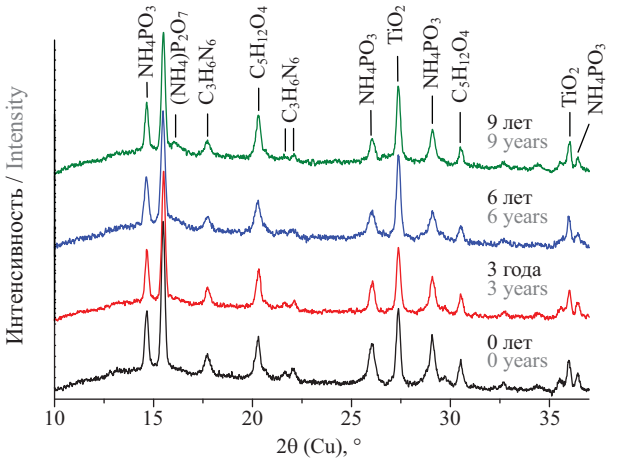


Рис. 6. Дифрактограммы исходного и состаренного на 3, 6, 9 лет образцов ОВП с обозначенными характерными максимумами основных фаз
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of initial intumescent fire-proof coating samples and those exposed to artificial ageing (3, 6, 9 years) with characteristic peaks of main phases

Таблица 2. Полуколичественный фазовый состав исследуемых образцов
Table 2. The quantitative phase composition of the studied samples

Фазовый состав Phase composition	Формула Formula	0 лет 0 years	3 года 3 years	6 лет 6 years	9 лет 9 years
Полифосфат аммония / Ammonium polyphosphate	NH_4PO_3	53	51	47	46
Пентаэритрит / Pentaerythritol	$C_5H_{12}O_4$	14	15	16	16
Меламин / Melamine	$C_3H_6N_6$	7	6	5	4
Диоксид титана / Titanium dioxide	TiO_2	25	25	28	28
Дифосфат тетрааммония / Tetra ammonium diphosphate	$(NH_4)_4P_2O_7$	1	3	4	6

Примечание. Полуколичественный состав рассчитан по соотношению интегральных площадей дифракционных максимумов (погрешность анализа ±1 %).
Note. The correlation between integral areas of diffraction peaks (analytical error ±1 %) is used to analyze the semiquantitative composition.

и меламина на 40 %, что вызывает уменьшение коэффициента вспучивания более чем в 2 раза и времени прогрева необогреваемой стороны пластины. Подобные изменения свидетельствуют о снижении огнезащитной эффективности примененного огнезащитного материала.

Для контроля сохранения огнезащитных свойств и фиксации изменений в многокомпонентных системах данного типа, используемых на объектах эксплуатации, предлагается постоянный контроль в виде оценочного ежегодного исследования, в том числе комплексом используемых методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леонова Д.И.* Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов (обзор литературы) // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2008. № 3 (13). С. 117–128.
2. *Troitzsch J.* Plastics flammability handbook: Principles, regulations, testing, and approval. 3rd ed. Munich : Carl Hanser Verlag, 2004. 718 p.
3. Fire retardant materials / ed. by A.R. Horrocks, D. Price. New York : CRC Press, 2001. 276 p.
4. *Вахитова Л.Н., Таран Н.А., Лапушкин М.П., Рыбак В.В., Дридж В.Л., Бурдина Я.Ф.* Влияние структуры амина на огнезащитную эффективность системы полифосфат аммония/пентаэритрит/амин // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. 2014. Вып. 1 (22). С. 142–149. URL: http://ea.donntu.edu.ua/bitstream/123456789/25983/1/17.pdf
5. *Халтуринский Н.А., Рудакова Т.А.* О механизме образования огнезащитных вспучивающихся покрытий // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. № 8 (145). С. 220–227. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20214782
6. *Korotkov A.S., Gravit M.* 3D-map modelling for the melting points prediction of intumescent flame-retardant coatings // SAR and QSAR in Environmental Research. 2017. Vol. 28. Issue 8. Pp. 677–689. DOI: 10.1080/1062936X.2017.1370725
7. *Сильников М.В., Гравит М.В., Зыбина О.А.* Термоаналитическое исследование различных марок полифосфата аммония для интумесцентных огнезащитных композиций. Вопросы оборонной техники // Научно–технический журнал. Серия 16. Технические средства противодействия терроризму. 2016. № 9–10 (99–100). С. 76–79. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27170060
8. *Рудакова Т.А., Евтушенко Ю.М., Григорьев Ю.А., Батраков А.А.* Пути снижения температуры пенообразования в системе полифосфат аммония – пентаэритрит в интумесцентных системах // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2015. Т. 24. № 3. С. 24–31. URL: https://www.fire-smi.ru/jour/article/view/371
9. *Li G., Liang G., He T., Yang Q., Song X.* Effects of EG and $MoSi_2$ on thermal degradation of intumescent coating // Polymer Degradation and Stability. 2007. Vol. 92. No. 4. Pp. 569–579. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.018
10. *Gu J., Zhang G., Dong S., Zhang Q., Kong J.* Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings // Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 201. No. 18. Pp. 7835–7841. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.020

11. *Ненахов С.А., Пименова В.П.* Динамика вспенивания огнезащитных покрытий на основе органо-неорганических составов // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2011. Т. 20. № 8. С. 17–24. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16903009
12. *Gu L., Qiu J., Yao Y., Sakai E., Yang L.* Functionalized MWCNTs modified flame retardant PLA nanocomposites and cold rolling process for improving mechanical properties // Composites Science and Technology. 2018. Vol. 161. Pp. 39–49. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.03.033
13. *Vahabi H., Gholami F., Karaseva V., Laoutid F., Mangin R., Sonnier R. et al.* Novel nanocomposites based on poly (ethylene-co-vinyl acetate) for coating applications: The complementary actions of hydroxyapatite, MWCNTs and ammonium polyphosphate on flame retardancy // Progress in Organic Coatings. 2017. Vol. 113. Pp. 207–217. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.08.009
14. *Li Y., Gao Y., Cao Y., Li H.* Electrochemical sensor for bisphenol A determination based on MWCNT/melamine complex modified GCE // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. Vol. 171–172. Pp. 726–733. DOI: 10.1016/j.snb.2012.05.063
15. *Guo Z., Xu X.-F., Li J., Liu Y.-W., Zhang J., Yang C.* Ordered mesoporous carbon as electrode modification material for selective and sensitive electrochemical sensing of melamine // Sensors and Actuators B: Chemical. 2014. Vol. 200. Pp. 101–108. DOI: 10.1016/j.snb.2014.04.031
16. *Беззапонная О.В., Головина Е.В., Акулов А.Ю.* Идентификационный контроль огнезащитных составов интумесцентного типа методами термического анализа // Техносферная безопасность/Technosphere safety. 2019. № 1 (22). С. 52–57. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37134622
17. *Боровик С.И., Трофимова Л.А.* Анализ методик оценки влияния эксплуатационных факторов на огнезащитные покрытия для металлических конструкций // Научные исследования: теория, методика и практика : мат. III Междунар. науч.-практ. конф. (Чебоксары, 19 нояб. 2017 г.). В 2-х т. Т. 2. Чебоксары : ЦНС «Интерактив плюс», 2017. С 18–21. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32334776
18. *Андронов В.А., Данченко Ю.М., Бухман О.М.* Подходы к определению сроков службы огнезащитных полимерных покрытий // Сборник научных трудов. Вып. 31. Харьков : НУЦЗУ, 2012. С. 10–18. URL: http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/3690
19. *Вахитова Л.Н., Лапушкин М.П., Калафат К.В.* Срок службы огнезащитных покрытий вспучивающегося типа // F+S: технологии безопасности и противопожарной защиты. 2011. № 2 (50). С. 58–61.
20. *Умрихина М.Ю., Шорохова Т.О., Уткин С.В., Пьянкова Л.А., Краснова Л.Ю.* Исследование огнезащитных вспучивающихся покрытий при их эксплуатации методами рентгенофазового, термического анализа и ИК-спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 3. С. 25–31. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-25-31
21. *Смирнов Н.В., Дудеров Н.Г., Булага С.Н., Михайлова Е.Д., Толпекина Н.А., Лезова М.В., Булгаков В.В.* Оценка огнезащитных свойств покрытий в зависимости от сроков их эксплуатации: методика. 2-е изд., перераб. и доп. М. : ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 2016.
22. *Теплоухов А.В., Зверев В.Г., Гаращенко А.Н.* Методика и результаты оценки влияния длительной эксплуатации конструкций на основные свойства вспучивающихся огнезащитных покрытий // Пожаровзрывобезопасность/Fire and Explosion Safety. 2016. Т. 25. № 1. С. 9–16. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.01.9-16
23. Определение теплоизолирующих свойств огнезащитных покрытий по металлу : методика. М. : ВНИИПО, 1998. 19 с.
24. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : Иностранная литература, 1963. 201 с.
25. Справочные таблицы основных спектроскопических данных (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия и масс-спекрометрия). Минск, 2001. 43 с.
26. *Ding Z., Lu G.Q., Greenfield P.F.* Role of the Crystallite Phase of TiO_2 in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water // The Journal of Physical Chemistry B. 2000. Vol. 104. Pp. 4815–4820. DOI: 10.1021/jp993819b

REFERENCES

1. Leonova D.I. A comparative analysis of the toxicity of the main groups of flame retardants (literature review). *Actual problems of transport medicine*. 2008; 3(13):117-128. (rus.).
2. *Troitzsch J. Plastics flammability handbook: Principles, regulations, testing, and approval*. 3rd ed. Munich, Carl Hanser Verlag, 2004; 718.

3. *Fire retardant materials* / Ed. by A.R. Horrocks, D. Price. New York, CRC Press, 2001; 276.
4. Vakhitova L.N., Taran N.A., Lapushkin M.P., Rybak V.V., Dridzh V.L., Burdina Y.F. The effect of the amine structure on the flame retardant efficiency of the ammonium polyphosphate / pentaerythritol / amine system. *Science praci DonNTU. Seria: Chemistry and chemical technology*. 2014; 1(22):142-149. URL: http://ea.donntu.edu.ua/bitstream/123456789/25983/1/17.pdf (rus.).
5. Khalturinsky N.A., Rudakova T.A. The mechanism of formation of fire protective intumescent coatings. *News SFU. Technical science.* 2013; 8(145):220-227. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20214782 (rus.).
6. Korotkov A.S., Gravit M. 3D-map modelling for the melting points prediction of intumescent flame-retardant coatings. *SAR and QSAR in Environmental Research*. 2017; 28(8):677-689. DOI: 10.1080/1062936X.2017.1370725
7. Silnikov M.V., Gravit M.V., Zybina O.A. Thermoanalytical study of various grades of ammonium polyphosphate for intumescent flame-retardant compositions. *Questions of defense equipment. Scientific and technical journal. Series 16. Technical means of countering terrorism*. 2016; 9-10(99-100):76-79. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27170060 (rus.).
8. Rudakova T.A., Yevtushenko Yu.M., Grigoriev Yu.A., Batrakov A.A. Ways of reducing the temperature of foaming in the system ammonium polyphosphate – pentaerythritol in intumestsent systems. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2015; 24(3):24-31. URL: https://www.fire-smi.ru/jour/article/view/371 (rus.).
9. Li G., Liang G., He T., Yang Q., Song X. Effects of EG and $MoSi_2$ on thermal degradation of intumescent coating. *Polymer Degradation and Stability*. 2007; 92(4):569-579.
10. Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings / Gu J., Zhang G., Dong S., Zhang Q., Kong J. // Surface and Coatings Technology. 2007; 201(I):18:7835-7841. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.020
11. Nenakhov S.A., Pimenova V.P. Dynamics of foaming of fire-retardant coatings based on organo-inorganic compounds. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2011; 20(8):17-20. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16903009 (rus.).
12. Gu L., Qiu J., Yao Y., Sakai E., Yang L. Functionalized MWCNTs modified flame retardant PLA nanocomposites and cold rolling process for improving mechanical properties. *Composites Science and Technology*. 2018; 161:39-49. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.03.033.
13. Vahabi H., Gholami F., Karaseva V., Laoutid F., Mangin R., Sonnier R. et al. Novel nanocomposites based on poly (ethylene-co-vinyl acetate) for coating applications: The complementary actions of hydroxyapatite, MWCNTs and ammonium polyphosphate on flame retardancy. *Progress in Organic Coatings.* 2017; 113:207-217. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.08.009
14. Li Y., Gao Y., Cao Y., Li H. Electrochemical sensor for bisphenol A determination based on MWCNT/melamine complex modified GCE. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012; 171-172:726-733. DOI: 10.1016/j.snb.2012.05.063
15. Guo Z., Xu X.-F., Li J., Liu Y.-W., Zhang J., Yang C. Ordered mesoporous carbon as electrode modification material for selective and sensitive electrochemical sensing of melamine. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014; 200:101-108. DOI: 10.1016/j.snb.2014.04.031
16. Bezaponnaya O.V., Golovina E.V., Akulov A.Yu. Identification control of fire-protective compositions of the intumescent type by the methods of thermal analysis. *Tekhnosfernaya bezopasnost'/Technosphere safety*. 2019; 1(22):52-57. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37134622 (rus.).
17. Borovik S.I., Trofimova L.A. Analysis of methods for assessing the impact of operational factors on fire retardant coatings for metal structures. *Research: theory, methodology and practice : mat. III Int. scientific-practical conf. (Cheboksary, November 19, 2017)*. In 2 volumes. Vol. 2. Cheboksary, Central nervous system "Interactive plus" Publ., 2017; 18-21. URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32334776 (rus.).
18. Andronov V.A., Danchenko Yu.M., Bukhman O.M. Approaches to determining the life of flame retardant polymer coatings. *Collection of scientific papers*. *Vol. 31*. Kharkiv, NUTSZU, 2012; 10-18. URL: http://repositsc.nuczu.edu.ua/handle/123456789/3690 (rus.).
19. Vakhitova L.N., Lapushkin M.P., Calafat K.V. The service life of fire retardant coatings intumescent type. *F + S: Safety and Fire Protection Technologies*. 2011; 2(50):58-61. (rus.).
20. Umrikhina M.Yu., Shorokhova T.O., Utkin S.V., Pyankova L.A., Krasnova L.Yu. Study of intumescent coatings in operation using x-ray phase and thermal analysis and IR spectroscopy. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2020; 86(3):25-31. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-25-31

21. Smirnov N.V., Duderov N.G., Bulaga S.N., Mikhailova E.D., Tolpekina N.A., Lezova M.V., Bulgakov V.V. *Evaluation of the fire-retardant properties of coatings depending on their service life: methodology*. 2nd ed., rev. and add. Moscow, FGBU VNIIPO EMERCOM of Russia, 2016. (rus.).
22. Teploukhov A.V., Zverev V.G., Garashchenko A.N. Methodology and results of estimation of the influence of structures long-term exploitation on basic properties of the intumescent flame-retardant coatings. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*. 2016; 25(1):9-16. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.01.9-16 (rus.).
23. *Determination of heat-insulating properties of fire-protective coatings for metal : methodology*. Moscow, VNIIPO, 1998; 19. (rus.).
24. Bellamy L.J. *The infra-red spectra of complex molecules*. London : Methuen & Co., 1954; 300.
25. Reference tables of basic spectroscopic data (IR, UV, NMR spectroscopy and mass spectrometry). Minsk, 2001; 43. (rus.).
26. Ding Z., Lu G.Q., Greenfield P.F. Role of the Crystallite Phase of TiO_2 in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000; 104:4815-4820. DOI: 10.1021/jp993819b

Поступила 31.07.2020, после доработки 28.08.2020;
принята к публикации 29.09.2020
Received July 31, 2020; Received in revised form August 28, 2020;
Accepted September 29, 2020

Информация об авторах

УМРИХИНА Марина Юрьевна, инженер, Судебно-экспертное учреждение Федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID: 0000-0002-4657-2894; e-mail: ipl@ipl-spb.ru

ШОРОХОВА Татьяна Олеговна, инженер, Судебно-экспертное учреждение Федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID: 0000-0003-4155-2429; e-mail: tanya_ipl_spb@mail.ru

ПЬЯНКОВА Любовь Алексеевна, канд. геолого-минерал. наук, ведущий специалист сектора рентгеновской техники, АО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; РИНЦ ID: 69568, ORCID: 0000-0002-9415-5622; e-mail: lyuba_pyan@mail.ru

КУДРЯВЦЕВ Андрей Александрович, канд. физ.-мат. наук, ведущий специалист отдела исследований, ООО «ТЕСКАН», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; ORCID: 0000-0002-9810-6932; e-mail: aka@tescan.ru

УТКИН Сергей Вячеславович, начальник, Судебно-экспертное учреждение Федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» по городу Санкт-Петербургу», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; РИНЦ ID: 1085392, ORCID 0000-0003-4086-7154; e-mail: ipl@ipl-spb.ru

Information about the authors

Marina Yu. UMRIKHINA, Engineer, Testing Fire Laboratory on Saint Petersburg, Saint Petersburg, Russian Federation; ORCID: 0000-0002-4657-2894; e-mail: ipl@ipl-spb.ru

Tatyana O. SHOROKHOVA, Engineer, Testing Fire Laboratory on Saint Petersburg, St. Petersburg, Russian Federation; ORCID: 0000-0003-4155-2429; e-mail: tanya_ipl_spb@mail.ru

Lyubov A. PYANKOVA, Cand. geological mineral. Sci., Leading Specialist of the X-ray Technology Sector, Sientific Instruments JSC, St. Petersburg, Russian Federation; ID RISC: 69568, ORCID: 0000-0002-9415-5622; e-mail: lyuba_pyan@mail.ru

Andrey A. KUDRYAVTSEV, Ph.D. physical-mat. Sci., Leading Specialist of the Research Department, TESCAN Ltd., St. Petersburg, Russian Federation; ORCID: 0000-0002-9810-6932; e-mail: aka@tescan.ru

Sergey V. UTKIN, Head, Testing Fire Laboratory on Saint Petersburg, St. Petersburg, Russian Federation; ID RISC: 1085392, ORCID 0000-0003-4086-7154; e-mail: ipl@ipl-spb.ru