Russian Coatings Journal

Входит в перечень ВАК ISSN 0130-9013



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

№ 3/2018 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

TOPIC: BINDERS

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ISSN 0130-9013



RUSSIAN COATINGS

JOURNAL

Nº 3

MARCH 2018

Editor-in-chief: Andrutskaya O.M. om@paint-media.com

Editorial Board:

Antipov E. M., Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru

Babkin O. E., Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru

Indeikin E. A., Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru

Kaverinsky V.S., Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru

Kvasnikov M. Yu., Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru

Kudryavtsev, B. B., Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavcev@mail.ru

Kuleshova, I. D., PhD. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD_Kuleshova@mail.ru Manerov, Vladimir B., PhD. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru Mashlyakovsky, Leonid N., PhD. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings"St. Petersburg State Institute of

Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru Menshikov V. V., D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical

Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas "Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

Semina R.A., PhD. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC "Raduga Sintez", Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru Stepin S. N., D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

5, 51 НОВОСТИ

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

8 Рынок лакокрасочных материалов в Европе

МНЕНИЕ ЭКСПЕРТА

34 Оксиды железа в качестве пигментов навсегда

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

- 15 Влияние химической структуры фторорганических сополимерных модификаторов на влагостойкость эпоксидной смолы аминного отверждения — М. С. Паршина, М. А. Солдатов, В. А. Макарова, О. А. Серенко, А. М. Музафаров
- 22 Получение диоксида титана при переработке низкотитанистого шлака — д.т.н. Л. Г. Герасимова, к.т.н. Е. С. Щукина, д.т.н. М. В. Маслова
- 27 Окисление частиц цинка кислородом воздуха в присутствии этилполисиликата марки DYNASYLAN MKS. Влияние гидрофобного аэросила и наноуглеродных трубок на свойства цинксиликатной композиции — к.т.н. Е. В. Шинкарева, П. И. Статкевич
- 36 Оценка пожарной опасности тонкослойных лакокрасочных покрытий д.т.н., профессор Н. И. Константинова, О. В. Кривошапкина, к.т.н. А. Ю. Шебеко, К. Н. Гольцов

СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

- 12 Меаминоформальдегидные смолы марки ATTLAMINE Ю. В. Галкина
- 44 О составлении рецептур эффективных огнезащитных лакокрасочных материалов для строительных конструкций — к.т.н., доцент О. А. Зыбина, д.т.н., профессор О. Э. Бабкин

события

- 20 Развитие в партнерстве с «АЗЕЛИС РУС» О. М. Андруцкая
- 42 Глинтвейн от homa 2018
- 49 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

5, 51 NEWS

ECONOMICS AND STATISTICS 8 European coatings market

- EXPERT VIEW
- 34 Iron oxide have been as pigment forever

PRODUCTS AND RESEARCH

- 15 The influence of chemical structure of fluorine-containing organosilicon copolymers on moisture resistance of epoxy resin cured by amines — Parshina M. S., Soldatov M. A., Makarova V. A., Serenko O. A., Muzafarov A. M.
- 22 Production of titanium dioxide in processing of low-titanium slag Dr Sc. (Engineering) Gerasimova L. G., Ph. D. (Engineering) Shchukina E. S., Dr. Sc. (Engineering) Maslova M. V.
- 27 Oxidation of zinc particles by oxygen of air in the presence of the DYNASYLAN MKS ethylpolysilicate. The influence of hydrophobic aerosil and nano-carbon tubes on the properties of the zincysilicate composition — Ph. D. Shinkareva E. V., Statkevich P. I.
- 36 Estmation of fire hazard of thin-layer paint-and-lacquer coatings doctor of technical sciences, professor Konstantinova N. I., Krivoshapkina O. V., Ph. D. Shebeko A. Yu., Goltsov K. N.

RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS

- 12 Melamine-formaldehyde resins of the brand ATTLAMINE Galkina Yu. V.
- 44 On the creation of recipes of effective fire-protective coatings for building constructions — Ph. D., Associate Professor Zybina O. A., Doctor of Technical Sciences, Professor Babkin O. E.

EVENTS

- 20 Development in partnership with AZELIS RUS Andrutskaya O. M.
- 42 Mulled wine from homa 2018
- 49 YOUR NAVIGATOR

THE INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF FLUORINE-CONTAINING ORGANOSILICON COPOLYMERS ON MOISTURE RESISTANCE OF THE AMINE-CURED EPOXY RESIN

Parshina M. S^{.1}, Soldatov M. A.^{2,3}, Makarova V. A.⁴, Serenko O. A. ¹*, Muzafarov A. M. ^{1,2}

¹Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova St., 28, Moscow, Russia 119991

²Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya St., 70, Moscow, Russia 117393

³The State Scientific Center of the Russian Federation "State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds", Shosse Entuziastov, 38, Moscow, Russia 111123 ⁴A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, A Foundation of the Russian Academy of Sciences, Leninsky Prospect, 29, Moscow, Russia 119991

* e-mail : o_serenko@ineos.ac.ru

The compositions based on epoxy resin and fluorine-containing organosilicon copolymers were investigated. It is shown that random copolymers containing in their composition branched fluorine-organosilsesquioxane, phenylsilsesquioxane and linear methylvinylsiloxane links are characterized by a low compatibility with epoxy resin, which depends on the content of linear methylphenylsiloxane blocks in the copolymer structure and increases with an increase in their number. Introduction to epoxy resin is 0.5 wt.% copolymer in which the ratio fluorine -organosilsesquioxane, phenylsilsesquioxane and linear methylvinylsiloxane units is 1:1:1, leads to lower moisture absorption by the epoxy composition is more than 2 times. It is shown that the use of copolymers, containing units with different function in relation to modifiable matrix, target selection of their composition is a promising method of increasing the hydrophobicity and moisture resistance of epoxy resin coatings.

Keywords: epoxy resins, fluorosilicon organic copolymers, moisture absorbtion

ВВЕДЕНИЕ

Покрытиям на основе эпоксидных смол свойственны высокая адгезия ко многим поверхностям субстратов, малая усадка, теплостойкость, хорошие электроизоляционные и антикоррозионные характеристики [1, 2]. Удачное сочетание вышеперечисленных свойств определило их востребованность в различных отраслях промышленности, в частности в автомобильной, химической, строительной, электронной и многих других.

Однако склонность этих материалов к адсорбции влаги, которая предопределяется полярными группами, входящими в химическую структуру эпоксидных смол (кислородсодержащие, гидроксильные, аминные), негативно отражается на эксплуатационных и защитных характеристиках покрытий [3, 4]. Так, степень набухания во влажной среде отвержденной смолы марки Ероп 815 может достигать 11% [5].

Существует несколько подходов к решению проблемы повышения влагостойкости эпоксидных смол: синтез новых видов олигомеров, химическая структура которых включает фторсодержащие [5, 6], кремнийорганические группы [7]; использование гидрофобизирующих добавок [7, 8], введение нанонаполнителей [7, 9, 10], подбор отвердителей и оптимизация температурных гого блока (или мономерного звена) позволяет улучрежимов отверждения [6, 11]. Например, синтез (3-трифторметил) фенилгидрохинон эпоксида и использование в качестве отвердителя фталевого ангидрида позволило

получить материал, равновесное набухание которого во влажной среде при температуре 20°С составило 0,1%, а при 80°С — 0,7% [6]. Введение 5% фторсодержащего глицидилового эфира в эпоксидную смолу на основе диглицидилового эфира бисфенола А, отвержденную 4,4'-диаминодифенилметаном, позволило уменьшить влагопоглощение образцов с 2,6 до 1,8% [12].

Привлекательность приема введения гидрофобных модификаторов в состав покрытий заключается не только в возможности использовать промышленно выпускаемые эпоксидные смолы, но и направленно изменять другие физико-механические характеристики: повышение ударной прочности, термостойкости, коррозионной стойкости и т.д. Среди добавок, использующихся для повышения влагостойкости олигомеров, полимеров, наибольшее применение находят фторсодержащие соединения, в частности статистические или блоксополимеры, один из структурных фрагментов которых содержит фторсодержащие боковые группы [13, 14]. Миграция фторсодержащих групп к поверхности покрытия приводит к снижению его поверхностной энергии и повышению гидрофобности, а функция друшить растворимость сополимера или его совместимость с матричным полимером.

Помимо фторсодержащих соединений в качестве



модификаторов, повышающих влагостойкость эпоксидной смолы, могут использоваться и функциональные органосилсесквиоксаны [7]. В работе [15] сообщалось, что введение в эпоксидную смолу 1 мас. % эпоксициклогексилизобутилсилсесквиоксана приводит к снижению ее влагопоглощения на 25% (с 1,83 до 1,35%).

Ранее были синтезированы органорастворимые фторкремнийорганические сополимеры, содержащие фторорганосилсесквиоксановые, фенилсилсесквиоксановые и метилфенилсилоксановые звенья [16]. Введение этих сополимеров в состав эпоксидной смолы позволило получить гидрофобные покрытия с краевым углом смачивания более 100°.

Цель работы — исследовать, как химическая структура и состав фторкремнийорганических сополимеров влияют на стойкость эпоксидной смолы к поглощению влаги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленно выпускаемую эпоксидную смолу марки D.E.R.-667, применяемую для производства лакокрасочных материалов. Структурная формула эпоксидного олигомера приведена ниже:

Содержание эпоксидных групп в смоле — 2,7 мас. %.

Эпоксидную смолу (ЭС) отверждали полиэтиленполиамином (ПЭПА), концентрация которого составляла 2 мас. %.

В качестве модифицирующих добавок применяли фторкремнийорганические сополимеры с разным соотношением фторорганосилсесквиоксановых, фенилсилсесквиоксановых и метилфенилсилоксановых звеньев. Синтез сополимеров осуществляли по известной методике [16]. Молекулярную массу (ММ) сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с использованием полистирольных стандартов [17]. Содержание фтора устанавливали элементным анализом.

Фракционирование сополимеров проводили методом препаративной ГПХ [16].

Температуру стеклования модификаторов измеряли на термоанализаторе DSC-822e (Mettler-Toledo, Switzerland) в температурном интервале от –70 до 120°C, скорость нагрева — 20°C/мин.

Составы, используемые для обозначения сополимеров, и их характеристики приведены в *табл.* 1. Растворимость сополимеров в ЭС при 40–160 °С исследовали методом оптической интерферометрии [18]. С целью построения фазовых диаграмм эксперимент проводили в режиме ступенчатого нагрева и охлаждения, выдерживая при каждой температуре не менее 20 мин. В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны 630 нм. Интерференционные картины фиксировали с помощью цифровой видеокамеры с передачей изображения на компьютер. Для количественного анализа интерферограмм были определены показатели преломления полимеров при 100°С на рефрактометре ИРФ-22, оснащенном термостатом Huber CC 304. В частности показатель преломления (*n*) ЭС равен 1,574.

Для приготовления образцов использовали растворы смеси ЭС, модификатора и ПЭПА. Растворителем служил этилцеллозольв. Концентрация растворов — 200 мг/мл, концентрация модификатора — 0,5 или 1 мас. %. Полученные растворы выливали в тефлоновые формы и выдерживали при комнатной температуре 4 сут, а затем помещали в термошкаф. Использовали ступенчатый режим повышения температуры от 50 до 140 °C с шагом 20 °C. Прогрев образцов при 140 °C проводили до их постоянной массы, общая продолжительность сушки составила 8 ч. Дополнительным фактором контроля служила температура стеклования *T_c* композиций при повторном нагреве.

Температуру стеклования образцов на основе ЭС определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии на микрокалориметре ДСК-500 (Россия) при скорости повышения температуры 20°С/мин в температурном интервале от 25 до 150°С. За *Т*_с принимали температуру, соответствующую точке перегиба на ступени расстекловывания образца при повторном сканировании температуры.

Измерение краевого угла смачивания капли воды проводили на приборе «KRÜSS Easy Drop Standard» с программным обеспечением DSA v 1.90.0.14. Объем капель воды — 2 мкл.

Приготовленные образцы помещали в плотно закрытый эксикатор над слоем дистиллированной воды, избегая контакта как между образцами, так и с поверхностью воды. Периодически образцы вынимали из эксикатора, промокали их фильтровальной бумагой и взвешивали на аналитических весах марки OHAUS ANALYTICAL Plus AP210 с точностью до ±0,0001 г. Затем пленки вновь помещали во влажную среду. Степень влагопоглощения (Q, %) определяли как $Q = 100 \times (m_t - m_o)/m_o$ где m_o — исходная масса образца, m_t — масса образца после выдержки во влажной камере в течение времени t. Усреднение значения степени набухания проводили по трем параллельным образцам на каждый состав смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Используемые сополимеры имеют разное соотношение разветвленных фторорганосилсесквиоксановых, фенилсилсесквиоксановых и линейных метилфенилсилоксановых звеньев (*maбл. 1*). Наиболее низкую температуру стеклования среди них имеет М-1, в химической структуре которого отсутствуют разветвленные фенилсилсесквиоксановые блоки, а наиболее высокую — М-2, не содержащий линейных метилфенилсилоксановых фрагментов. Можно предположить, что разветвленные фенилсилсесквиоксановые фрагменты в составе цепи снижают ее сегментальную подвижность, что приводит

Обозначение		$R_{r} = -(CF_{2})_{s}CF_{3}$] m∫n	MM, Da	Содержание атомов F, мас. %	Показатель прелом- ления, п	<i>T_c,</i> ℃
	k	l	m				
M-1	1	0	3	1300	27,6	1,447	-19
M-2	1	2	0	5000	33,5	1,429	42
M-3	1	1	1	1600	33,2	1,435	15

Таблица 1. Состав и свойства фторкремнийорганических сополимеров

к повышению температуры стеклования сополимера.

Как видно из представленных в табл. 1 значений ММ сополимеров, наибольшую среди них ММ имеет М-2 (5000 Da). Молекулярные массы М-1 и М-2 меньше и равны 1300 и 1600 Da. Следует отметить, что полученные ММ соответствуют максимуму хроматографического пика (рис. 1). Для проверки выдвинутого выше предположения методом препаративной ГПХ из исследуемых сополимеров после блокировки концевых силанольных групп [16] были выделены фракции с близкими значениями ММ и определены их температуры стеклования (Т). И в этом случае различия в температурах стеклования сополимеров, которые были отмечены выше, сохраняются: T фракции M-1 с MM = 2500 Da равна – 19°С, в случае M-2 (фракция с *MM* = 2800 *Da*) *T* = 37 °С и для M-3 (фракция с *MM*=2200 *Da*) *T*=15°С. Полученные результаты подтверждают сделанное выше предположение о влиянии содержания разветвленных фенилсилсесквиоксановых фрагментов в составе сополимера на его Т.

На *рис. 2* приведены фазовые диаграммы систем неотвержденная ЭС-сополимер, построенные на основе данных интерферограмм. Для них характерно аморфное фазовое равновесие с ВКТС, значение которой лежит выше температур деструкции индивидуальных полимеров. Сополимеры и ЭС характеризуются низкой совместимостью, и правая ветвь бинодали для ЭС-М-2 и ЭС-М-3 практически сливается с осью ординат. Исходя из расположения левой ветви бинодали систем ЭС-сополимер совместимость компонентов можно расположить в ряд по мере ее повышения: (ЭС-М-2) < (ЭС-М-3) < (ЭС-М-1). Анализ полученного ряда позволяет сделать вывод о влиянии на совместимость сополимера с ЭС не столько фторорганосилсесквиоксановых групп, сколько линейных



Рис. 1. Кривые гель-проникающей хроматографии сополимеров М-1 (1), М-2 (2) и М-3 (3)

метилфенилсилоксановых фрагментов. Так, содержание последних в сополимерах увеличивается, согласно приведенному выше ряду, и составляет 0 (М-2), 33 (М-3) и 75 мас. % (М-1), при этом содержание фторорганосилсесквиоксановых групп равно 25 мол. % (М-1) и 33 мол. % (М-2 и М-3). Полученный результат позволяет сделать вывод, что одним из факторов, определяющих совместимость разветвленных фторсодержащих кремнийорганических сополимеров с эпоксидной смолой, является не только присутствие в их химической структуре линейных метилфенилсилоксановых звеньев, но и их содержание. Чем больше этих звеньев в составе сополимера, тем выше его совместимость с эпоксидной смолой.

Выше отмечалось, что среди исследуемых сополимеров М-2 имеет бо́льшую ММ по сравнению с М-1 и М-3. Известно, что с ростом ММ совместимость компонентов смеси ухудшается [19]. Анализируя кривые ГПХ-образцов (*puc.1*), которые отражают их молекулярно-массовое распределение, можно отметить, что М-2 из-за широкого молекулярно-массового распределения содержит фракции с ММ, имеющиеся и в сополимерах с меньшей ММ. С другой стороны, при близких значениях ММ в случае М-1 и М-3 наблюдается различие в их совместимости с ЭС. Следовательно, для исследуемых сополимеров фактор влияния ММ на их совместимость с ЭС не является приоритетным.

Согласно результатам исследования совместимости



Рис. 2. Фазовые диаграммы систем на основе эпоксидной смолы и кремнийорганических сополимеров М-1 (1), М-2 (2) и М-3 (3)



Рис. 3. Кинетические зависимости влагопоглощения образцов отвержденной эпоксидной смолы, содержащих 0 (1) и 0,5 мас. % фторкремнийорганических сополимеров М-1 (2), М-2 (3) и М-3 (4), в линейных координатах (а) и в координатах уравнения Фика (б)

сополимеров с ЭС и учетом применяемого режима отверждения смолы (прогрев до 140 °С), вводить более 1 мас. % этих сополимеров нецелесообразно из-за вероятности фазового расслоения композиции. Известно, что гетерогенная фазовая структура смеси оказывает негативное влияние на ее влагостойкость [12].

ПЭПА при концентрации 2 мас. % достаточно эффективно отверждает ЭС. Если температура стеклования исходной ЭС составляет 65°С, значение Т отвержденной смолы равно 96 °C. Поверхность отвержденной ЭС (далее ЭС отв) гидрофильна, краевой угол смачивания составляет 62±3°. Введение фторкремнийорганических сополимеров приводит к повышению ее гидрофобности, и краевой угол смачивания модифицированных образцов увеличивается до 102–109° (табл. 2). Как наблюдалось и ранее [16], концентрация и химическая структура вводимых в ЭС_{отв} сополимеров не оказывают влияние на величину краевого угла смачивания поверхности образцов. Заметим, что полученные пленки были прозрачны при концентрации сополимеров 0,5 и 1 мас. %, что косвенно указывает на их фазовую однородность.

На *рис. За* приведены кинетические зависимости влагопоглощения исходных и модифицированных образцов, а в *табл. 2* — степени их набухания после выдержки во влажной среде в течение 720 ч. Содержание влаги (*Q*) в исходной ЭС_{отв} достигает 5,3%. При введении 0,5 или 1 мас. % фторкремнийорганических сополимеров степень набухания ЭС_{отв} уменьшается, и ее влагостойкость повышается. Так, добавка в ЭС_{отв} 0,5 мас. % сополимера М-1 приводит к снижению степени набухания на 19% (*Q*=4,3%), а в случае использования М-3 при концентрации модификатора 1 мас. % — на 57% (*Q*=2,4%).

На *рис. Зб* приведены кинетические зависимости влагопоглощения образцов в координатах уравнения Фика (содержание влаги, мас. доля, от времени, с^{0,5}) [20]. Равновесное влагопоглощение достигается только в случае композиции ЭС_{отв} — 0,5 мас. % М-3. В других вариантах значения *Q* линейно возрастают в течение всего периода испытаний. Аналогичный результат получен и для образцов, содержащих 1 мас. % сополимеров.

В табл. 2 приведены значения скоростей влагопоглощения исследуемых образцов, рассчитанных как тангенс угла наклона линейных кинетических зависимостей в координатах влагопоглощение от времени набухания в степени ½. Введение в эпоксидную смолу модификаторов М-1 и М-2 способствует снижению скорости влагопоглощения. В случае композиции с М-3 эта характеристика по своему значению близка к соответствующему значению для исходной ЭС_{отв}, при этом равновесная степень набухания ЭС_{отв}-М-3 минимальна среди испытанных образцов.

Согласно результатам, представленным на *рис. 3* и в *табл. 2*, влагостойкость исследуемых образцов независимо от концентрации модификаторов возрастает в ряду ЭС_{отв}- (ЭС_{отв}-M-1) < (ЭС_{отв}-M-2) < (ЭС_{отв}-M-3). Логично связать влагостойкость композиций с содержанием фторсодержащих групп в используемых модификаторах. Так, в сополимере М-1 фторсодержащих групп (25 мол. %, или 27,6 мас. % атомов F) меньше, чем в М-2 и

Тип модификатора	Концентрация модификатора, мас. %	Краевой угол смачивания, °	Влагопоглощение*, %	Скорость влагопоглощения, с ^{-0,5}
-	0	62±2	5,3	3,48×10⁻⁵
NA 1	0,5	108 ± 1	4,3	2,80×10⁻⁵
IVI- I	1	108 ± 1	3,7	2,43×10 ⁵
	0,5	102 ± 2	3,0	2,15×10⁻⁵
171-2	1	109 ± 2	2,7	1,95×10⁻⁵
M-3	0,5	107 ± 1	2,4	3,42×10⁻⁵
	1	105 ± 1	2,3	3,42×10 ⁻⁵

Таблица 2. Свойства исходной и модифицированной эпоксидной смолы (отвердитель ПЭПА)

Примечание: * — после выдержки во влажной камере в течение 720 ч при температуре 22 ± 2 °С.

М-3 (33,5 мол. % и 33 мас. % атомов F). Как следствие, влагостойкость эпоксидной смолы с М-1 ниже, чем с М-2 или М-3.

При равном количестве фторсодержащих звеньев (М-2 и М-3) степень набухания ЭС_{отв}-М-2 несколько больше, чем композиции ЭС_{отв}-М-3 — на 0,6 и 0,4% соответственно при концентрации модификатора 0,5 и 1 мас. %. Следует отметить, что образцы ЭС_{отв}-М-2 хрупкие, и по истечении 720 ч выдержки во влажной камере на их поверхности появляются микротрещины, чего не наблюдается в случае образцов ЭС_{отв}-М-3 и ЭС_{отв}-М-1. Очевидно, что появление микротрещин обусловлено внутренними напряжениями в композиции ЭС_{отв}-М-2, которые, в свою очередь, способствуют бо́льшему набуханию этих образцов по сравнению с другими.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Фторкремнийорганические сополимеры, содержащие в своем составе разветвленные фторорганосилсесквиоксановые, фенилсилсесквиоксановые и линейные метилфенилсилоксановые звенья, характеризуются низкой совместимостью с ЭС, которая зависит от содержания линейных метилфенилсилоксановых блоков в структуре цепи сополимера и возрастает с повышением их количества. Низкая совместимость компонентов смеси предопределяет введение небольших концентраций модифицирующей добавки. Установлено, что добавления 0,5 мас. % сополимера достаточно для повышения гидрофобности и влагостойкости ЭС, отверждаемой ПЭПА. Если гидрофобность поверхности покрытия на основе ЭС не зависит от содержания фторорганосилсесквиоксановых звеньев в сополимере, ее влагостойкость повышается с увеличением их количества. Введение в эпоксидную смолу 0,5 мас. % сополимера, в составе которого соотношение фторорганосилсесквиоксановых, фенилсилсесквиоксановых и линейных метилфенилсилоксановых звеньев составляет 1:1:1, приводит к снижению влагопоглощения эпоксидной композиции более чем в 2 раза.

Таким образом, использование сополимеров, содержащих в своем составе звенья с разной функцией по отношению к модифицируемой матрице (повышение гидрофобности, влагостойкости покрытия, совместимости сополимера с матрицей), а также целенаправленный подбор их состава и оптимального соотношения перечисленных структурных фрагментов является перспективным методом повышения гидрофобности и влагостойкости покрытий на основе ЭС.

REFERENCES

1. Chernin I.Z., Smekhov F.M., Zherdev Yu.V. *Epoksidnyye polimery i kompozitsii* [Epoxy polymers and compositions]. Moscow, Khimia publ., 1982, 232 p.

2. Jin F. L., Li X., Park S. J. Synthesis and application of epoxy resins: a review. J. Ind. Eng. Chem., 2015, Vol. 29, pp. 1-11.

3. Xiao G. Z., Delamar M., Shanahan M. E. R. Irreversible interactions between water and DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal aging. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, Vol. 65, no. 3, pp. 449-458.

4. Wang M., Xu X., Ji J., Yang Y., Shen J., Ye M. The hygrothermal aging process and mechanism of the novolac epoxy resin. *Composites Part B.*, 2016, Vol. 107, pp. 1-8.

5. Lee S. Y., Griffith J. R. Fluoroepoxy resin for moisture vapor barrier coating and other applications. *Ind. Eng. Chem. Prcd. Res. Dev.*, 1986, Vol. 25, no. 4, pp. 572-577.

6. Liu, Z., Zhang, G., Liu, Z., Sun, H., Zhao, C., Wang, S., Li G., Na H. Synthesis and properties of an epoxy resin containing trifluoromethyl side chains and its cross-linking networks with different curing agents. *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, Vol. 97, no. 5, pp. 691-697.

7. Chruściel J. J., Leśniak E. Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates. *Prog. Polym. Sci.*, 2015, Vol. 41, pp. 67-121.

 Jin F. L., Kim H. Y., Park S. J. Effect of fluorine functional groups on surface and mechanical interfacial properties of epoxy resins. *J. Fluorin. Chem.*, 2007, Vol. 128, no. 3, pp. 184-189.

9. Ahmad Z., Al-Sagheer F. Novel epoxy–silica nano-composites using epoxy-modified silica hyper-branched structure. *Prog. Org. Coat.*, 2015, Vol. 80, pp. 65-70.

10. Alamri H., Low I. M. Effect of water absorption on the mechanical properties of nanofiller reinforced epoxy nanocomposites. *Mater. Des.*, 2012, Vol. 42, pp. 214-222.

11. Wang, H., Liu, Y., Zhang, J., Li, T., Hu, Z., Yu Y. Effect of curing conversion on the water sorption, corrosion resistance and thermo-mechanical properties of epoxy resin. *RSC Adv.*, 2015, Vol. 5, no 15, pp. 11358-11370.

12. Wang C., Zuo Y. Improvement of surface and moisture resistance of epoxy resins with fluorinated glycidyl ether. J. Appl. Polym. Sci., 2009, Vol. 114, no 4, pp. 2528-2532.

13. Kasemura, T., Oshibe, Y., Uozumi, H., Kawai, S., Yamada, Y., Ohmura, H., Yamamoto, T. Surface modification of epoxy resin with fluorine Containing methacrylic ester copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, Vol. 47, no. 12, pp. 2207-2216.

14. Tan J., Liu W., Wang Z. Hydrophobic epoxy resins modified by low concentrations of comb-shaped fluorinated reactive modifier. *Prog. Org. Coat.*, 2017, Vol. 105, pp. 353-361.

 Hamerton, I., Tang, W., Anguita, J. V., Silva, S. R. P. Dramatic reductions in water uptake observed in novel POSS nanocomposites based on anhydride-cured epoxy matrix resins. *Mater. Today Commun.*, 2015, Vol. 4, pp. 186-198.

16. Soldatov M.A., Sheremetyeva N.A., Kalinina, A.A., Demchenko N.V., Serenko O.A., Muzafarov A.M. Sintez ftorsoderzhashchih kremnijorganicheskih sopolimerov i ih primenenie dlya polucheniya stabil'nyh gidrofobnyh pokrytij na osnove ehpoksidnoj smoly [Synthesis of fluorine-containing organosilicon copolymers and their use for the production of stable hydrophobic coatings based on epoxy resin]. *Izvestiya Akademii Nauk*, 2014, no. 1, pp. 267-272 (in Russ.).

17. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H. A universal calibration for gel permeation chromatography. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1996, vol. 34, no. 10, pp. 1707-1713.

 Malkin A. Ya, Chalykh A.E., Kovriga V.V., Askadsky A.A. Experimental Methods of Polymer Physics (Measurement of Mechanical Properties, Viscosity and Diffusion). Moscow, Mir Publishers, 1983, 520 p.

19. Chalykh A.E. *Diffuziya v polimernykh sistemakh* [Diffusion in polymer systems]. Moscow: Khimia publ., 1987, 312 p.

PRODUCTION OF TITANIUM DIOXIDE IN PROCESSING OF LOW -TITANIUM SLAG

Dr. Sc. (Engineering) Gerasimova L.G., PhD. (Engineering) Shchukina E.S., Dr. Sc. (Engineering) Maslova M.V.

Institute of Chemistry and Technology of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», 184209, Russia, Apatity e-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

The technology of low-titanium raw materials, including titanium slag, isolated during carbothermic reduction of the Khibinsky titanomagnetite has been investigated. The chemical composition of the slag was: TiO, - 65%, chromophore impurities in the form of compounds of manganese, chromium and vanadium was established. Conditions are found under which sulfuric acid technology produces titanium dioxide of high purity - 99.5% TiO₂. The achievement of such a result contributes to pre-treatment of the slag with dilute mineral acids at which manages the main free from iron masses, partially extracted chromophore elements. At the same time the content of titanium in the slag increases by more than 15%. Sulfuric acid decomposition of such slag with 80% H2SO4 and subsequent aqueous treatment of the sulphate sinter provides leaching of titanium to form a sulfate solution, from which a hydrated product practically free of impurities is formed by thermal hydrolysis, which takes place in the presence of a reducing agent (Zn powder). The specific composition of the solution and the conditions for conducting hydrolysis made an impact on the structure of titanium dioxide and, accordingly, its surface properties. In particular, when using a low-concentration titanium prehydrolysis solution, titanium dioxide is obtained in the form of anatase with a specific surface of particles equal to 50-55 m²/g. Rutile with a denser structure is formed from a solution with a higher concentration. Thus, by regulating the technological parameters, it is possible to expand the range of obtained products and, accordingly, the field of its use: in the production of paint and building materials in the production of ligatures, condensers, and also in the compositions of heat-resistant glues and plastics.

Keywords: titanium dioxide, chromophore compounds, titanium slag

И сследован состав низкотитанистого сырья, к числу которого относится титановый шлак, выделенный при карботермическом восстановлении хибинского титаномагнетита. Установлен химический состав шлака: TiO2 — 65%, хромофорные примеси в виде соединений марганца, хрома и ванадия. Определены условия, при которых из него по сернокислотной технологии получается диоксид титана высокой степени чистоты (99,5% TiO2) с удельной поверхностью 50–55 м2/г, что позволяет использовать его не только в качестве пигмента, но и при производстве лигатур, конденсаторов, а также в составах термостойких клеев, пластмасс и широкого ассортимента строительных материалов.

введение

Титановые шлаки получают из титаножелезистого сырья, в частности из ильменита, титаномагнетита или смеси ильменита и титаномагнетита. В зависимости от природы и состава исходного сырья, а также от условий проведения пирометаллургических операций шлак и чугун имеют различное содержание основных (титан, железо) и примесных элементов (марганец, ванадий, хром и др.) [1–6]. Шлаки являются сырьем для получения диоксида титана различного назначения. Выбор способа переработки шлаков зависит от содержания в нем титана.

Таблица 1. Химическ	ий состав ти	таномагнети	іта (TM-1) ,	до и после	его
химической очистки ((ТМ-О) мине	ральными ки	ислотами,	масс. %	

			,				<i>.</i>		
Продукты	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al_2O_3	V_2O_5	MnO	CaO	Na ₂ O	P_2O_5	SiO2
TM-1	16,6	79,4	0,43	0,34	1,80	0,32	0,5	0,04	3,1
ТМ-О (5%-ная Н ₂ SO ₄)	18,1	77,0	0,36	0,30	1,68	0,30	0,3	0,02	2,4
ТМ-О (5%-ная HCl)	18,3	76,7	0,35	0,30	1,63	0,27	0,3	0,02	2,8

Шлаки с высоким содержанием TiO₂ (≥90%) перерабатывают методом хлорирования, а шлаки, содержащие повышенное количество железа и кремния, — по сернокислотной технологии.

Объектом наших исследований был титановый шлак, полученный карботермическим способом из титаномагнетита — одного из минеральных компонентов

Операция (вес шлака)		Условия операций		Фильтрат	Вес сухого осадка, г (потери TiO ₂ , %)	
	кислота, мл/г/л	t, ℃	время, ч	мл/ТіО₂, г/л		
Очистка 1 (150 г)	H ₂ SO ₄ 600/80	40	3	520/4,8	112 (2,5%)	
Очистка 2 (110 г)	HCl 440/70	18–20	3	360/2,9	105 (0,8%)	

Таблица 2. Условия кислотной очистки шлака

комплексных апатит-нефелиновых руд [7]. Условия его получения описаны в работах [8, 9].

Цели работы — изучить поведение хромофорных примесей в процессе очистки шлака и при его сернокислотном разложении; определить технологические параметры получения диоксида титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента использовали шлак, полученный карботермическим методом из хибинского рядового титаномагнетита. Состав исходного и очищенного титаномагнетита приведен в *таблице 1*. Отмечается, что в очищенном титаномагнетите примеси серы и хлора практически отсутствуют, содержание титана (по TiO₂) увеличивается на 2% в среднем за счет растворения и перехода в жидкую фазу соединений алюминия, натрия, фосфора. Кислотная очистка исходного титаномагнетита от хромофорных примесей малоэффективна.

Для исследований использовали шлак, полученный из неочищенного титаномагнетита, — ТМ-1. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектроскопе МАКС-GV установлен его состав (мас. %):

TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO2	Fe ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	V ₂ O ₅
65,5	3,02	5,7	14,7	2,06	0,5	6,3	1,2

Из представленных данных следует, что шлак содержит значительное количество хромофорных соединений (хром, марганец, ванадий). Эти примеси нежелательны, поскольку они отрицательно влияют на белизну диоксида титана [10]. Для удаления примесей измельченный шлак (фракция частиц <70 мкм) очищали в растворах серной и соляной кислот *(табл. 2)*.

После контактирования в течение 3 ч кислую суспензию фильтровали, осадок на фильтре промывали водой. Отмечено, что потери титана (IV) при очистке не превышают 2,5% по TiO₂. Сравнительные данные по кислотной очистке шлака приведены в *таблице 3*.

Судя по представленным результатам, в выбранном режиме эффективность очистки практически не зависит от природы кислоты. Удаление примесных компонентов приводит к повышению содержания в шлаке TiO₂ в среднем до 83,2%. Наиболее активно удаляются соединения алюминия, кремния, железа и хрома. Содержание марганца уменьшается примерно на 15%, а ванадия — на 30%.

Очищенный от примесей и вместе с этим активированный химическим путем шлак вскрывали 80%ной серной кислотой. Процесс проводили по твердофазному варианту, механизм которого предполагает конверсию оксидов титана (IV) и других компонентов в сульфатные соли с их последующим осаждением (в зависимости от растворимости в изучаемой системе), кремний при этом выделяется в виде гидратированного кремнезема. Основные реакции приведены ниже:

 $TiO_{2} + H_{2}SO_{4} = TiOSO_{4} + H_{2}O$ $FeO + H_{2}SO_{4} = FeSO_{4} + H_{2}O$ $Al_{2}O_{3} + 3H_{2}SO_{4} = Al_{2}(SO_{4})_{3} + 3H_{2}O$ $CaO + H_{2}SO_{4} = CaSO_{4} + H_{2}O.$

Процесс протекает в режиме кипения при

<i>Габлица 3.</i> Состав очищенного шлака, масс. %										
TiO₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	V ₂ O ₅			
Исходный шлак до очистки										
Оксид/TiO ₂ в шлаке	0,046	0,087	0,224	0,031	0,008	0,096	0,018			
Очистка раствором H ₂ SO ₄										
82,7	1,2	1,2	5,0	2,5	0,2	6,0	0,81			
Оксид/TiO ₂	0,015	0,015	0,060	0,030	0,0024	0,073	0,01			
Очистка раствором HCl										
83,5	0,75	1,15	3,4	2,6	0,15	6,26	1,0			
Оксид/TiO ₂	0,009	0,014	0,04	0,031	0,002	0,074	0,012			

Таблица 4. Условия вскрытия шлака и выщелачивания сульфатного спека

Услов	ия вскрытия (1) и выщелачив	Фильт	грат			
вес осадка, г	г среда		время, ч	объем, мл	ТіО ₂ , г/л	Осадок влажныи, г
100	400 мл 80%-ной H ₂ SO ₄	195	6,5	260	0,8	190
190	570 мл вода	80	5	650	69,0	63

LAKOKRASOCHNYE MATERIALY I IKH PRIMENENIE

Условия гидролиза				Фильтрат	Осадок					
объем, мл	ТіО ₂ , г/л	Zn, r	объем, мл	ТіО ₂ , г/л в фильтрате; А, %	Н₂SO₄, г/л	вес, г	ППП, %			
300	70	0,96	300	2,3; 96,7	122	135	20,5			
140	180	До бурого	65	15,0; 91,7	353	-	10,4			

Таблица 5. Условия осаждения гидроксидного осадка

Таблица 6. Свойства полученных образцов диоксида титана

Образец	Модификация	TiO ₂ ,%	М, г/100г	У, г/м²	Разбел, усл. Ед.
1 (р-р 70 г/л)	Анатаз	99,4	32	40	1100
2 (р-р 180 г/л)	Рутил, оттенок кремовый	96,0	11,5	37,9	-

Примечание: М – маслоемкость, У – укрывистость, разбел – разбеливающая способность.

перемешивании суспензии в течение 6,5–7 ч. За это время титан (IV) переходит в сульфатный спек (осадок) в виде сульфата оксотитана в моногидратной форме — TiOSO₄·H₂O, железо формируется в виде сульфатной соли — железного купороса FeSO, 7H, O, кальций образует ангидрит — CaSO₄. Вместе с основными компонентами частично осаждаются и примеси. После охлаждения реакционную массу фильтровали. Остаточное содержание ТіО, в фильтрате соответствует 0,8 г/л, что свидетельствует о высокой степени перехода титана (IV) в сульфатный спек. Последний сначала промывали на фильтре водой, а затем проводили его выщелачивание водой, чтобы перевести титан (IV) из осадка в раствор. Отношение количества примесей к диоксиду титана в спеке приведено ниже (в мас. %):

	SiO2	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO ₂
Оксид/ТіО ₂ в спеке	0,033	0,008	0,006	0,006

Эти данные свидетельствуют о низкой степени соосаждения примесей при формировании сульфатного спека. Условия вскрытия шлака и выщелачивания сульфатного спека приведены в *таблице 4*.

Водное выщелачивание спека сопровождается переходом водорастворимых компонентов в раствор.

Остаток после выщелачивания представляет собой массу серого цвета. Судя по данным РФА, в нем сосредоточен сульфат кальция и до 10% TiO₂ в виде рутила, который входит в состав исходного шлака. После выщелачивания получен раствор, содержащий TiO₂ — 67–70 г/л с кислотным фактором ~2. Раствор характеризуется склонностью к гидролизу, о чем свидетельствует показатель его стабильности — 10–20 усл. ед. [10]. Более концентрированный титановый раствор получали упариванием исходного раствора.

Термогидролиз сульфатного раствора титана (IV) с выделением гидроксида титана проводили в восстановительном режиме. В связи с его низкой стабильностью «зародыши» в него не вводили, как это реализуется по известной технологии [11, 12]. Роль восстановителя выполнял порошок цинка, расход которого контролировали по изменению цветового оттенка раствора (появление бурого окрашивания). Восстановленный раствор нагревали при перемешивании до кипения и выдерживали в этом режиме в течение 3 ч. Далее в него добавляли горячую воду (15% от первоначального объема раствора) для повышения скорости осаждения остаточного титана (IV) в виде гидроксида *(табл. 5).*

Степень осаждения титана (А) в выбранных условиях достаточно высокая — >90% по TiO₂. Из раствора с низкой концентрацией титана (70 г/л по TiO₂)



1,360 1,360 1,360 1,478 2,33 2,33 2,33 2,38 3,51

Рис. 1. Диоксид титана, полученный из низкотитанистого шлака: a— СЭМ-изображение частиц ТіО,; b—дифрактограмма ТіО, (анатаз)

б

получается диоксид титана анатазной модификации. Увеличение концентрации титана, кислоты и, соответственно, примесных элементов, в частности железа (II), способствует формированию гидратированного осадка с более плотной структурной упаковкой, что облегчает его кристаллизацию при термолизе с образованием рутила. Повышение содержания примесей в растворе за счет его упаривания перед гидролизом приводит к снижению белизны диоксида титана (*табл. 6*).

Состав диоксида титана [образец 1 табл. 6] приведен ниже (мас. %):

TiO₂	SiO₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	V ₂ O ₅
99,4	0,03	0,06	0,24	0,03	0,02	0,05
96,0	0,09	0,15	0,25	0,06	0,015	0,067

С использованием БЭТ-метода, основанного на сорбции-десорбции азота, определена удельная поверхность анатазного диоксида титана — 56–60 м²/г, отмечен преимущественно мезопористый характер пор на поверхности частиц продукта. Для анализа поверхностных свойств использовали прибор TriStar 3020. Изображение частиц диоксида титана анатазной модификации, полученное с помощью растрового электронного микроскопа приведено на *рисунке*.

Таким образом, в исследовании было показано, что низкотитанистый шлак (~65% TiO,), полученный пирометаллургическим методом из хибинского титаномагнетита, может быть использован для синтеза диоксида титана. Найдены условия, при которых в процессе термического гидролиза раствора сульфата титана с примесью катионов хромофорных металлов и добавкой в него перед нагреванием восстановителя достигается высокая степень их отделения от титана (IV). Формирующийся при гидролизе гидратированный осадок характеризуется высокой степенью чистоты, что позволяет использовать его для получения диоксида титана не только в виде пигмента и фотокатализатора [13, 14]; благодаря своим хорошим поверхностным характеристикам он может применяться в производстве лигатур и конденсаторов, а также в составах термостойких клеев и герметиков [15].

Интерес представляет и промежуточный продукт термического гидролиза — гидроксид титана, в частности для получения из него сульфатных солей титана (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O и TiOSO₄·H₂O [16], являющихся сырьем для изговления высокоэффективных ионообменников с высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам цветных тяжелых металлов [17]. Такие сорбенты можно использовать для очистки стоков лакокрасочных производств от токсичных веществ (кадмий, хром и др.).

REFERENCES

1. Reznichenko V.A., Lipikhina M.S., Morozov A.A. i dr. *Kompleksnoye ispol'zovaniye rud i kontsentratov* [Complex use of ores and concentrates]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 172 p.

2. Reznichenko V.A. *Elektrotermiya titanovykh rud* [Electrothermy of titanium ores]. Moscow, Nauka Publ., 1969, 208 p.

3. Reznichenko V.A., Solov'yov V.I., Karyazin I.A., Bochkov B.A. *Protsessy polucheniya i rafinirovaniya tugoplavkikh metallov* [Processes for the production and refining of refractory metals]. Moscow, Nauka Publ., 1975, pp. 19-28.

Reznichenko V.A., Averin V.V., Olyunina T.V. *Titanaty: nauchnyye osnovy, tekhnologiya, proizvodstvo* [Titanates: scientific fundamentals, technology, production]. Moscow, Nauka Publ., 2010, 276 p.

5. Gushchina I.S., Rikman V.V. *Ekonomicheskaya effektivnost' dvukhstadiynoy plavki titanomagnetitov. V kn.: Problemy metallurgii titana* [Economic efficiency of two-stage melting of titanomagnetites. Problems of Titanium Metallurgy]. Moscow, Nauka Publ., 1967, 69 p.

6. Reznichenko V.A., Solov'yov V.I., Talmud N.I. O vozmozhnosti ispol'zovaniya titanomagnetitov iz apatit-nefelinovykh rud Kol'skogo poluostrova [On the possibility of using titanomagnetites from apatite-nepheline ores of the Kola Peninsula]. *Tsvetnyye metally*, 1982, no 6, pp. 67-69 (in Russ.).

7. Gerasimova L.G., Nikolayev A.I., Petrov V.B., Vasil'yeva N.YA. Khibinskiy titanomagnetit – perspektivnoye syr'yo dlya polucheniya pigmentnogo dioksida titana [Khibiny titanomagnetite is a promising raw material for the production of pigmentary titanium dioxide]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 1997, no 9, pp. 6-9 (in Russ.).

8. Mayorov L.A., Serba V.I., Freydin B.M. i dr. Vysokotitanistyy titanomagnetit: osobennosti tekhnologii i perspektivy ispol'zovaniya [High-Titanium Titanomagnet: Features of Technology and Prospects of Use]. *Titan*, 2009, no 4, pp. 4-9 (in Russ.).

9. Mayorov L.A., Freydin B.M., Kolesnikova I.G. i dr. Vliyaniye granulirovaniya na stepen' razdeleniya metallicheskoy i shlakovoy faz v protsesse karbotermicheskogo vostanovleniya titanomagnetite [Effect of granulation on the degree of separation of the metallic and slag phases in the process of carbothermic reduction of titanomagnetite]. *Tsvetnyve metally*, 2010, no 11, pp. S8-62 (in Russ.).

10. Dobrovol'skiy I.P. *Khimiya i tekhnologiya oksidnykh soyedineniy titana* [Chemistry and technology of titanium oxide compounds]. Sverdlovsk, UPI Publ., 1988, 196 p.

11. Belen'kiy Ye.F., Riskin I.V. *Khimiya i tekhnologiya pigmentov* [Chemistry and Technology of Pigments]. Leningrad, Khimiya Publ., 1974, 656 p.

12. Khazin L.G. Dvuokis' titana [Titanium dioxide]. Leningrad, Khimiya Publ., 1970, 176 p.

13. Yamashita H., Harada M., Misaka J. et. al. J. Photochem. Photobiol. A., Chemistry, 2002, V. 148., no. 1-3, p. 257.

14. Gerasimova L.G., Nikolayev A.I. Sintez nanorazmernogo dioksida titana [Synthesis of nano-sized titanium dioxide]. *Titan*, 2010, no 2, pp. 4-8. (in Russ.).

15. Gerasimova L.G., Shchukina E.S., Maslova M.V., Gladkikh S.N., Garaeva G.R., Kolobkova V.M. Polymer Science. Series D., 2017, vol. 10, no 1, pp. 23-27.

16. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina Ye.S. Tekhnologiya sfenovogo kontsentrata s polucheniyem titanovykh soley [Technology sphenovogo concentrate to produce titanium salts]. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2008, no. 6, pp. 241 – 244 (in Russ.).

17. Maslova M.V., Gerasimova L.G., Knyazeva A.I. Synthesis of sorbent based on hydrated hydroxooxotitane. *Russian J. Inorganic chemistry*, 2015, Vol. 60, no. 4, pp. 442–448.

OXIDATION OF ZINC PARTICLES BY OXYGEN OF AIR IN THE PRESENCE OF THE DYNASYLAN MKS ETHYLPOLYSILICATE. THE INFLUENCE OF HYDROPHOBIC AEROSIL AND NANO-CARBON TUBES ON THE PROPERTIES OF THE ZINCYSILICATE COMPOSITION

Ph.D. Shinkareva E. V.¹, Statkevich P. I.²

¹The State Scientific Institution "The Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus", Minsk ²Belarus

²Belarusian National Technical University, Minsk

The article shows that in the presence of ethyl polysilicate Dynasylan MKS the process of oxidation of zinc dust particles is slowed down. Thus, if the oxidation of the initial particles of zinc begins when the temperature reaches 315 °C, then in the presence of ethyl polysilicate — at 450 °C. Thus, the mass gain of the sample is less than \approx 4.2 times compared to the individual powder. It was found that Dynasylan MKS resin and compositions based on it are structured liquid-like systems of the non-Newtonian type with a significant drop in viscosity and an increase in the shear rate. By the effect on the strength of the structure of ethyl polysilicate additives are arranged in the following series, where each subsequent additive strengthens the structure less than the previous: NSO-5 > AEROSIL R 972 > Zn Dust SF. The composition of one-component zinc silicate nanomodified primer-enamel, which allows to obtain anticorrosion, heat-resistant and hydrophobic coatings, was developed. The formation of metal corrosion under the coating after 115 cycles of testing in a moderately continental climate was not discovered, the long-term thermal stability of the coatings is \geq 400 °C, short-term-up to 600 °C, the so-called Lotus effect is observed. The presence of carbon nanotubes in the composition of the soil enamel increases the hardness of coatings and reduces their resistance.

Keywords: rheology, carbon nanotubes, ethyl silicate compositions, thermooxidative degradation

Известно, что поверхности из черных металлов эффективно защищают от коррозии путем применения цинка в различных формах: расходуемого анода для катодной защиты; металлического цинка в виде гальванического покрытия; пылевидных частиц в составе одно- и двухкомпонентных органических (эпоксидных, уретановых, алкидных («жидкий цинк»)) или неорганических (силикатных на основе жидкого стекла) лакокрасочных покрытий. Основным недостатком цинковых покрытий на основе лакокрасочных составов, например, эпоксидных, уретановых, алкидных, является их неспособность защитить от коррозии при одновременном воздействии агрессивных солевых сред и высокой температуры, на основе жидкого силикатного стекла — отсутствие адгезии к металлу без его пескоструйной или дробеструйной очистки. При этом степень шероховатости поверхности должна составлять не менее 20-40 мкм.

Одним из способов улучшения физико-химических и адгезионных свойств композиционных материалов является введение нанонаполнителей. Свойства таких материалов сильно изменяются даже при очень малых концентрациях нанонаполнителя благодаря его большой удельной поверхности [1]. **Цели работы** — изучить процесс окисления кислородом воздуха частиц цинка в присутствии этилполисиликата, а также исследовать влияние гидрофобного аэросила и наномодификатора на реологические свойства силикатных композиций и физико-химические свойства покрытий на их основе и их структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве связующего использовали этилполисиликат (эфир кремниевой кислоты) марки Dynasylan MKS (Evonik Industries AG) с массовым содержанием SiO₂, равным 19,3%; металлического пигмента — цинковую пыль марки Zn Dust SF производства Eckart; наномодификатора — углеродные нанотрубки НСУ-5 (ГОСТ СТБ 1873-2008) — количество структурированного углерода в материале — более 90%; средний размер трубок и волокон — 10–20 нм; массовая доля графитоподобного углерода — 3–4%; массовая доля аморфного углерода — 3–7%; насыпная плотность — 0,2 г×см⁻³; удельная адсорбционная поверхность — 70-80 м²×г⁻¹; антиседиментационного агента, стабилизатора пигмента и антикоррозионной добавки — гидрофобный пирогенный диоксид кремния, поверхность которого обработана диметилдихлорсиланом (AEROSIL R 972,



Рис. 1. Микрофотографии образцов: цинковая пыль (а), углеродные нанотрубки (б), AEROSIL R 972 (в), Dynasylan MKS (г)

Evonik Industries AG). Содержание SiO₂ — ≥99,8%, углерода — 0,6–1,2%, средний размер частиц — 16 нм, удельная их поверхность — 110±20 м²×г⁻¹.

Соотношение Dynasylan MKS:Zn:аэросила составляло 1:20:0,2 (в пересчете на сухое вещество). Наномодификатор вводили в количестве 0,02% (в пересчете на сухое вещество). Количество цинкового пигмента в композициях сохранялось постоянным.

Для изучения структуры образцов применяли сканирующий электронный микроскоп LEO 1420 и оптический металлографический микроскоп MMP-2P. Термографические исследования проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG при скорости подъема температуры 5 °C/мин и навеске 53,3 мг в атмосфере воздуха в интервале температур 20–900 °C.

Структурно-реологические исследования образцов проводили на реометре Physica MCR 101 (Anton Paar Germany GmbH) с программным обеспечением Pheoplus с использованием измерительного устройства «пластина–пластина» и зазором между пластинами 0,05 мм.

Адгезию определяли методом параллельных надрезов по ГОСТу 15140-78, толщину сухого слоя лакокрасочного покрытия — по ГОСТу 6-10-403-77 с помощью магнитного толщиномера МТЦ-2М-4.

Стойкость покрытий к воздействию климатических факторов в условиях умеренно континентального климата для эксплуатации ХЛ1, УХЛ1 тип атмосферы I (метод 3) определяли в климатической испытательной камере КРК-800 3826/16. Один цикл испытаний включал: выдержку образцов при 40°С и относительной влажности 97% в течение 2 ч; при –30°С — 6 ч; при 15–30°С по режиму дождь — 5 ч и без дождя — 5 ч; при –60°С — 4 ч; при 15–30°С и относительной влажности 80% — 6 ч.

Электросопротивление покрытий измеряли при помощи комбинированного прибора тераомметра E-6-13A. Удельное объемное сопротивление покрытий



Рис. 2. Рентгенограммы Dynasylan MKS: исходного (1) и термообработанного при 400 °C (2), 500 °C (3), 600 °C (4) и 700 °C (5). ⊕ — SiO₂

определяли расчетным путем [2].

Краевой угол смачивания определяли методом «сидячей капли» с помощью микроскопа Альтами MB0670, обработку данных проводили в программе Altami Studio.

Микрофотографии образцов представлены на *рис. 1.* Видно, что в составе цинковой пыли присутствуют частицы шарообразной и овальной формы (а), НСУ-5 округлой формы и нанотрубки (б), аэросила — агломерированные мелкодисперсные частицы (в). Данные рентгенофазового анализа (РФА) наноуглерода НСУ-5 свидетельствуют о присутствии в нем графита, Fe_{0.94} C_{0.06} и Fe_{2.9}O₄ [3]. На микрофотографии Dynasylan MKS, высушенного при 20 °С, видна совокупность частиц овальной (близкой к округлой) формы, находящихся в затвердевшем каркасе (*рис. 1, г*).

По данным РФА Dynasylan MKS, высушенный при



6

Рис. 3. Микрофотографии боковых срезов покрытий на основе композиции, содержащей Dynasylan MKS и цинковую пыль. Температура сушки при 20°С в течение 7 сут (a), термообработки при 400°С (б), 600°С (в) — 1 ч

20°С, представляет собой аморфный диоксид кремния с весьма малой степенью кристалличности [номер фазы по каталогу ASTM 00-029-0085] *(рис. 2, кривая 1).* После термообработки этилполисиликата Dynasylan MKS в интервале температур 400–700°С он становится рентгеноаморфным *(рис. 2,* кривые 2–5).

На электронно-микроскопических снимках высушенной при 20 °С композиции, содержащей Dynasylan MKS и Zn, видно, что связующее обволакивает и хорошо смачивает поверхность частиц цинка, склеивая их между собой (*puc. 3, a*). В пленкообразующем покрытии видны отдельные частицы SiO₂. На микрофотографии образца, термообработанного при 400 °С, видно, что поверхность частиц цинка укрыта коркообразным покрытием, в котором также просматриваются мелкодисперсные частицы диоксида кремния (*puc. 3, б*). При этом округлая форма частиц цинка сохраняется. В результате термообработки образца при 600 °С визуально видно, что покрытие плотное, монолитное, бездефектное, полностью обволакивает частицы цинка (*puc. 3, в*).

ДТА-кривая Dynasylan MKS имеет один эндотермический эффект при температуре 91°С и три экзотермических эффекта различной интенсивности при температурах 291, 353 и 572°С (*рис. 4, а*). Эндоэффект является суммирующим эффектом процессов, сопровождающихся выделением паров воды и органических составляющих, а также, вероятно, частичной термодеструкцией этилсиликатного геля. Потери массы в температурном интервале 20–260°С составляют 12,7%. Наиболее активно процесс термодеструкции Dynasylan MKS протекает в температурном интервале 260–640°С. При этом потери массы составляют 31,0%. Процесс термоокислительной деструкции протекает вплоть до температуры 900°С. Общие потери массы составляют 45,9%.

На кривой ДТА цинкового пигмента наблюдается



Рис. 4. Дериватограммы образцов: Dynasylan MKS (a), Zn-Dust (b), композиций системы: Dynasylan MKS–(Zn-Dust) (a), Dynasylan MKS–Zn–аэросил– нанодобавка (a)

эндотермический пик при температуре 414°C, который соответствует плавлению цинка [4] (рис. 4, б). Окисление цинкового пигмента начинается при температуре 315°C. Это подтверждается данными термогравиметрического анализа (ТГ) и ДТА. Так, в интервале температур 315-660°С наблюдаются два экзотермических пика с максимумами при температурах 327 и 543 °C. В данном температурном интервале, по-видимому, в результате плавления металла внутри частиц и объемного расширения расплава, происходят растрескивание оксидной пленки и непосредственный контакт расплава цинка с кислородом воздуха [5]. Прирост массы при достижении температуры 660°С составляет 21,3%. В температурном интервале 660–900 °С окисление частиц металла лимитируется диффузией окислителя (кислорода воздуха) через образовавшуюся пленку ZnO на частицах цинка, которая становится плохо проницаемой для окислителя. Низкая проницаемость оксидной пленки на частицах цинкового пигмента подтверждается малой долей металла окислившегося при нагреве образца в температурном интервале 660–900 °C — 0,3%.

При РФА анализе как исходного цинкового пигмента, так и термообработанного при температурах 400, 500 и 600 °C обнаруживается присутствие двух фаз — Zn и ZnO (*puc. 5, кривая 1, табл. 1*). В образце, термообработанном при 700 °C, РФА обнаруживает только одну фазу — оксид цинка (*puc. 5, кривые 2–5, табл. 1*).





На кривой ДТА композиции, содержащей цинковую пыль и Dynasylan MKS, наблюдаются два эндотермических пика с максимумами при 84 и 414 °С и два экзотермических — при 304 и 564 °С (*рис. 4, в*). Потеря массы образца по достижении 450 °С составляет 20,5%. На наш взгляд, в области температур 450–900 °С происходят два процесса: небольшое окисление цинка и дальнейшая термодеструкция этилполисиликатного связующего. В соответствии с ТГ, в температурном диапазоне 450– 760 °С прирост массы образца составляет 5,1%, при 760– 900 °С — потери массы — 0,2%. Эндотермический пик при



Рис. 6. Рентгенограммы композиции, содержащей Dynasylan MKS и Zn-Dust: исходной (1) и термообработанной при 400 °C (2), 500 °C (3), 600 °C (4) и 700 °C (5). * — Zn, + — ZnO

414°С соответствует плавлению цинка.

Следует отметить, что в присутствии Dynasylan MKS процесс окисления частиц цинка начинается только при достижении 450°С (*puc. 4, в*), а не при 315°С, как это характерно для исходного образца цинкового пигмента (*puc. 4, б*). При этом и прирост массы образца меньше

Наименование образца	Температура термообра- ботки образца, °С	Обнаруженная фаза	Концентрация фазы, %	Номер фазы по каталогу ASTM
Цинковая пыль	20	Zn	100	01-087-0713 (Zn) Zinc 01-089-0511 (ZnO) Zinc Oxide
	400	Zn	59,1	
		ZnO	40,9	
	500	Zn	11,3	
		ZnO	88,7	
	600	Zn	4,6	
		ZnO	95,4	
	700	ZnO	100	
Композиция цинковой пыли и Dynasylan MKS	20	Zn	100	
	400	Zn	74,8	
		ZnO	25,2	
	500	Zn	28,1	
		ZnO	71,9	
	600	Zn	12,6	
		ZnO	87,4	
	700	ZnO	100	

Таблица 1. Данные рентгенофазового анализа образцов

в ≈ 4,2 раза по сравнению с индивидуальным порошком.

В образце композиции цинковой пыли и Dynasylan MKS, высушенной при 20°С, обнаружена одна фаза — Zn (*puc. 6, кривая 1, табл. 1*), термообработанной в интервале температур 400–600°С — две фазы — Zn и ZnO (*puc. 6, кривые 2–4, табл. 1*), при 700°С — одна фаза ZnO (*puc. 6, кривые 5, табл. 1*). На всех рентгенограммах в диапазоне 20–30 2Θ присутствуют размытые пики, указывающие на присутствие аморфного диоксида кремния (*puc. 6, кривые 1–5*).

На кривой ДТА композиции, содержащей цинковый пигмент и Dynasylan MKS, аэросил и нанодобавку, в интервале температур 460–740 °С наблюдается уширенный экзотермический пик с максимумом при 650 °С и два эндотермических пика при 84 и 415 °С (*рис. 4, г*). Потеря массы образца по достижении 460 °С составляет 18%, прирост массы в интервале температур 460– 740 °С — 4,8%, масса образца в интервале температур 740–900 °С остается постоянной.

На микрофотографии данного образца, высушенного при 20°С, видно, что частицы цинка сопряжены между собой и их поверхность покрыта пленкой с паутиноподобными включениями аэросила и нанодобавки, а также с мелкими округлыми частицами диоксида кремния (*puc. 7*).

Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига и скорости сдвига от напряжения сдвига образцов представлены на *puc. 8.* На кривых вязкости проявляется участок I — пластического течения, характеризующийся течением структурирующегося раствора с постепенным переходом к участку II — течение ориентированных под

Габлица 2. Структурно-реологические	е параметры исследуемых (образцов
--	---------------------------	----------

	Maxamuri	Состав композиции			
Параме- тры	исходный Dynasylan MKS	Dynasylan MKS + цинко- вая пыль	Dynasylan MKS + AEROSIL R 972	Dynasylan MKS + HCY-5	
Р _{к2} , Па	4,54	10,12	13,58	24,44	
Р _{.,} Па	24,0	29,36	30,9	55,00	

действием механического поля анизотропных агрегатов. Видно, что, связующее Dynasylan MKS (puc. 8, кривая 1) и композиции на его основе (рис. 8, кривые 2–4) являются структурированными жидкообразными системами, относящимися к неньютоновским жидкостям со значительным падением вязкости и увеличением скорости сдвига. Исходный Dynasylan MKS при $D_r = 1 \cdot c^{-1}$ характеризуется максимальной вязкостью (η_{max}) неразрушенной структуры, равной 2,63 Па × с *(рис. 8, кривая 1)*. Присутствие аэросила, наномодификатора или цинковой пыли в связующем повышает его вязкость при малых скоростях сдвига. Так, при $D_c = 1 \cdot c^{-1}$ для композиции Dynasylan MKS + цинковая пыль, характерно увеличение q_{max} до 9,19 Па × с *(puc. 8,* кривая 3); Dynasylan MKS + AEROSIL R 972 — до 12,09 Па × с (рис. 8, кривая 3); Dynasylan MKS + HCУ-5 — до 22,15 Па × с (рис. 8, кривая 4).

В *таблице 2* приведены структурно-механические свойства исследуемых систем, определенных из



Рис. 7. Микрофотография бокового среза покрытия, сформированного на основе композиции, содержащей Dynasylan MKS, цинковую пыль, AEROSIL R 972, углеродные нанотрубки. Температура сушки — 20 °C в течение 7 сут



Рис. 8. Зависимость динамической вязкости η (Па × с) от скорости сдвига D_i (c⁻¹) и скорости сдвига D_i (c⁻¹) от напряжения сдвига τ_i (Па) образцов: исходный Dynasylan MKS (*кривые 1, 5*), Dynasylan MKS с добавками: цинковой пыли (*кривые 2, 6*), AEROSIL R 972 (*кривые 3, 7*), HCУ-5 (*кривые 4, 8*)



Рис. 9. Внешний вид двухслойного покрытия после его испытаний в условиях умеренно континентального климата (115 циклов)

Таблица 3. Свойства опытных двухслойных покрытий

кривых течения *(рис. 8, кривые 5–8).*

В частности наблюдаются условный динамический (бингамовский) предел текучести Р_{к2}, указывающий на коагуляционное структурообразование в системе, и критическое напряжение сдвига P_m , показывающее границу предельного разрушения структуры. Из данных таблицы 2 следует, что введение добавок в Dynasylan MKS повышает прочность структуры образованных композиций по сравнению с исходным связующим, 0 чем свидетельствует увеличение значений реологических характеристик *P*_{k2} и *P*_m. Более высокие значения P_{μ_2}



Рис. 10. Зависимость твердости Н (отн. ед.) двухслойных покрытий на основе систем (Dynasylan MKS)–цинк–аэросил и (Dynasylan MKS)–цинк– аэросил–нанодобавка от времени отверждения t (сут) при 20 °C (а), а также от температуры термообработки Т (°C) покрытий, предварительно высушенных при 20 °C в течение 7 сут (б). Время термообработки покрытий — 1 ч. (Dynasylan MKS)–цинк–аэросил (*a*, *кривая* 1), (*б*, *кривая* 1) (Dynasylan MKS)–цинк–аэросил–нанодобавка (*a*, *кривая* 2), (*б*, *кривая* 2)

композиций с добавками свидетельствуют об упрочнении структурного каркаса. По влиянию на прочность структуры этилполисиликата добавки располагаются в следующий ряд, где каждая последующая добавка упрочняет структуруменьше предыдущей: HCУ-5>AEROSIL R972>Zn.

Однокомпонентную грунт-эмаль готовили в металлической емкости с помощью лабораторного диссольвера с фиксированной скоростью вращения фрезы 900 об/мин. В ее рецептуре наряду со связующим, цинковой пылью, аэросилом, нанодобавкой использованы растворители (нефтяной сольвент и уайт-спирит).

Готовую композицию наносили кистью на предварительно обезжиренные растворителем Р5 металлические образцы из стали марки 3 кп по ГОСТ 9.083-78 размером 150×70×1 мм. Наблюдалось хорошее смачивание подложки. Степень отверждения при 20°С и относительной влажности ≥35% однослойного покрытия до отсутствия отлипа достигалась через 1 ч, спустя 24 ч наносили второй слой. Толщина однослойного покрытия составляла 80 мкм, двухслойного — 160 мкм. Физикомеханические свойства покрытий, приведены в *табл. 3.*

На *рис. 9* приведена фотография образца после 115 циклов его испытаний в условиях умеренно континентального климата. Видно, что на поверхности покрытия наблюдаются изменения в виде отдельных светлых пятен, белая рыхлая ржавчина отсутствует, на поверхности металла под покрытием следы коррозии не выявлены.

На *рис. 10, а* представлена зависимость твердости (*H*, отн. ед.) двухслойных покрытий от времени отверждения (*t*, сут) при 20 °С и относительной влажности 35%, на *рис. 10, б* — от температуры термообработки покрытий, предварительно высушенных при 20 °С в течение 7 сут. Из *рис. 10* следует, что введение нанодобавки в композицию приводит к повышению твердости покрытий (*рис. 10, а, кривая 2*). Оптимальное время сушки покрытий при

•	
Показатель	Фактическое значение
Цвет покрытия	Серый
Адгезия покрытия	1 балл
Выдержка при 400 °C в течение 2 ч, затем погружение в холод- ную воду	45 циклов (изменений в покрытии не обнаружено)
Долговременная выдержка при 400 °C	500 ч (изменений в покрытии не обнаружено)
Кратковременная выдержка при 600 °C в течение 1 ч	30 раз (изменений в покрытии не обнаружено)
Стойкость к воздействию климатических факторов в условиях умеренно континентального климата	115 циклов

LAKOKRASOCHNYE MATERIALY I IKH PRIMENENIE

I 1111	1	
Состав композиции	Температура термообработки и время	Удельное объ- емное сопротив- ление, Ом × см
Dynasylan MKS+цинковая	20 °С, 7 сут	4,30 × 104
пыль+аэросил	400 °C, 1 ч	3,15 × 10⁴
	600 °C, 1 ч	1,89 × 10⁴
Dynasylan MKS+цинковая	20 °С, 7 сут	8,36 × 10 ³
пыль + аэросил + нано- лобавка	400 °C, 1 ч	6,24 × 10 ³
Hoospila	600 °С, 1 ч	4,67 × 10 ³

Таблица 4. Удельное объемное сопротивление двухслойных покрытий

20°С — 7 сут (рис. 10, а, кривые 1, 2). Наибольшие значения твердости покрытия приобретают после их термообработки при 400°С в течение 1 ч (рис. 10, б, кривые 1, 2), но при этом наибольшей твердостью характеризуются покрытия, содержащие нанодобавку (рис. 10, б, кривые 2). В табл. 4 представлены значения удельного объемного сопротивления опытных покрытий.

Из табл. 4 следует, что величина удельного объемного сопротивления покрытий зависит от их состава. Так, покрытия, сформированные на основе композиции, содержащей Dynasylan MKS, цинковую пыль и аэросил, характеризуются более высокими значениями удельного сопротивления по сравнению с покрытиями системы (Dynasylan MKS)–цинк–аэросил–нанодобавка. Термическая обработка покрытий существенного влияния на величину их сопротивления не оказывает.

На *рис. 11* представлена фотография двухслойного покрытия, высушенного при 20 °С в течение 7 сут. Визуально видно, что капли воды на поверхности покрытия не растекаются, наблюдается так называемый эффект лотоса (биддинг-эффект, эффект росы), возникший вследствие низкой смачиваемости поверхности *(рис. 11, а).* Краевой угол смачивания составляет 106,472°. Форма капли воды, нанесенной на опытное покрытие, показана на рис. *11, б.*

выводы

- Показано, что в присутствии этилполисиликата Dynasylan MKS процесс окисления частиц цинковой пыли несколько замедляется. Так, если окисление исходных частиц цинка начинается при достижении температуры 315°С, то в присутствии этилполисиликата — при 450°С. При этом и прирост массы образца меньше в ≈ 4,2 раза по сравнению с индивидуальным порошком.
- Установлено, что Dynasylan MKS и композиции на его основе являются структурированными жидкообразными системами, относящимися к неньютоновским жидкостям со значительным падением вязкости и увеличением скорости сдвига. По влиянию на прочность структуры этилполисиликата добавки располагаются в следующий ряд, где каждая последующая добавка упрочняет структуру меньше предыдущей: HCУ-5 > AEROSIL R 972 > Zn Dust SF.
- Разработан состав однокомпонентной цинксиликатной наномодифицированой грунт-эмали, позволяющей получать антикоррозионные, термостойкие и гидрофобные покрытия. Не обнаружено



Рис. 11. Фотография поверхности двухслойного покрытия, высушенного при 20 °С в течение 7 сут, на поверхность которого нанесены капли воды: *а*— вид сверху, *б*— вид сбоку

образования коррозии металла под покрытием после 115 циклов испытаний в условиях умеренно континентального климата, длительная термостабильность покрытий составляет ≥400°С, кратковременная — до 600°С, наблюдается так называемый эффект лотоса.

 Присутствие в составе грунт-эмали углеродных нанотрубок способствует увеличению твердости покрытий и уменьшению их сопротивления.

REFERENCES

1. Nanoalmazy dlya uluchsheniya svoystv polimernykh materialov [Nanodiamonds for improving the properties of polymeric materials]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2016, no. 11, pp. 13-15 (in Russ.).

2. Kuznetsov S.I., Rogozin K.I. *Kratkiy kurs fiziki: uchebnoye posobiye* [Short course of physics: textbook]. Tomsk, Publishing house of Tomsk Polytechnic University, 2013, 215 p.

3. Shkinareva E.V., Koshevar V.D. Antikorrozionnaya gruntovka na osnove vodnoy epoksidnoy emul'sii i uglerodnykh nanochastits [Anticorrosive primer based on aqueous epoxy emulsion and carbon nanoparticles]. *Zhurnal prikladnoy khimii - Journal of Applied Chemistry*, 2016, Vol. 89, no. 1, pp. 68-76 (in Russ.).

4. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkiy khimicheskiy spravochnik* (Brief Chemical Handbook). Leningrad, Khimiya Publ., 1991, 432 p.

5. Pohil P.F., Belyaev A.F., Frolov Yu.V. *Coreniye poroshkoobraznykh metallov v aktivnykh sredakh* [Burning of powdered metals in active media]. Moscow, Nauka Publ., 1972, 294 p.

ON THE CREATION OF RECIPES OF EFFECTIVE FIRE-PROTECTIVE COATINGS FOR BUILDING CONSTRUCTIONS

Ph.D., Associate Professor O. A. Zybina¹, Doctor of Technical Sciences, Professor O. E. Babkin² ¹Saint Petersburg Polytechnic University of Peter the Great ²Saint-Petersburg State Institute of Cinema and Television

The roles of main components of fire-protective swelling compositions – ammonium polyphosphate, pentaerythritol, melamine, titanium dioxide and polymer binder – are overviewed. It is shown that well-known principles of creation of intumescent compositions are not exactly correct, as the impact of their components on the process of building of a charred layer is not fully studied. It leads to creation of low effective intumescent compositions. The information about an intumescent process and the role of intumescent components is revised and this fact gives an opportunity to create more effective fire-protective paints. Carbon nanoadditives (graphenes, fullerenes, nanotubes, astralens) are the most promising structuring and reinforcing agents, the introduction of which into the composition (up to 1%) contributes to the efficiency of fire — retardant intumescent materials in the conditions of thermal conditions characteristic of fire. It is found that carbon frame structures (CFS), which with a certain stretch can be attributed to the intercalated and expanded graphite, increase the heat resistance, strength and adhesion properties of the intumescent coating as a result of its reinforcement. CFS show catalytic activity in the course of the thermolytic reactions in the process of the synthesis of charred layer chemical reactions. The catalytic activity may be due to the combination of properties characteristic of carbon frame structures: it is dimensional and surface, and presumably thermal emission and concentration effects. In general, the basic principles in the formulation technology of materials of the swelling type are the sufficiency and superposition of the mandatory ingredients that ensure the synchronization of the synthesis of MA and PE of the polymer frame — melaminoaldehyde resins, foaming and curing products of destruction of ammonium salts of phosphoric acids in a narrow temperature range. All other techniques are mainly aimed at creating favorable conditions for the flow of thermolytic synthesis. Keywords: fire protection, fire-protective composistions, intumescents, fire-protective paints, ammonium polyphosphate, pentaerythritol, melamine, titanium dioxide.

При составлении огнезащитных лакокрасочных композиций вспучивающегося типа, широко применяемых для огнезащиты строительных конструкций и материалов, выбор осуществляется из относительно небольшого перечня более или менее заменяемых друг другом ингредиентов [1–8]. Таким образом, преследуется цель соблюдения определенной последовательности протекающих в процессе термолиза физико-химических превращений, приводящих к формированию пенококса, который вдобавок к хорошей теплоизолирующей способности должен обладать удовлетворительной адгезией к защищаемому субстрату и устойчивостью к действию турбулентных потоков горячих газов, характерных для пожара. При воздействии высоких температур своевременно должны произойти такие процессы, как синтез полимерно-олигомерной основы будущего пенококса, ее вспенивание, отверждение, хемосорбция на защищаемой поверхности и карбонизация [1, 2]. Многолетняя технологическая практика создания и применения огнезащитных материалов вспучивающегося типа позволила исследователям выработать эффективный эмпирический комплекс ингредиентов для решения стандартных задач. Оптимальными на сегодняшний день являются вспучивающиеся составы на основе тройной интумесцентной смеси, включающей меламин (МА), пентаэритрит (ПЭ), полифосфат аммония (ПФА) [1–6], из которой в результате сочетания ряда реакций, протекающих последовательно или одновременно — с небольшим разносом по времени, образуется пространственно-сшитая меламиноальдегидная смола, а в конечном счете графитовый нитрид углерода (g-C3N4), инкрустированный термостойкими минеральными соединениями [1, 4].

Однако анализ рецептурных описаний [6–17] показывает, что предлагается большое количество рецептурных решений, не позволяющих получить материалы с удовлетворительной огнезащитной эффективностью. Виной всему сложившееся представление о формировании полимерно-олигомерных структур будущего пенококса как о процессе этерификации полифосфатом аммония пентаэритрита с образованием эфирных смол [3, 13], которое в большей степени справедливо для бинарных систем ПФА-ПЭ и топохимических условий, отличающихся от условий термолиза рассматриваемых огнезащитных материалов. Данные представления до сих пор направляют исследования по созданию огнезащитных композиций тупиковыми путями — поиски осуществляются путем подбора газообразователей сообразно температурам их деструкции, полиолов и углеводов по коксообразующей способности. Изучаются различные комбинации ингредиентов, не вполне корректно подразделяемых на источники углерода, кислотодонорные агенты и порофоры в интумесцентном процессе [3, 10–15]. Однако попытки улучшить известные рецептуры в большинстве случаев приводят к обратному результату — применяющийся разработчиками метод проб и ошибок не способствует принятию оптимальных технологических решений. Только знание, хотя бы в общем виде, механизма огнезащитного действия вспучивающихся покрытий и феноменологии термолитического синтеза пенококса позволит направленно регулировать свойства интумесцентных материалов сообразно каждой конкретно возникающей задаче огнезащиты.

Наши исследования [4] показали, что под действием высоких температур на огнезащитное покрытие вначале происходит разложение ПЭ с образованием формальдегида и ацетальдегида. Начинается синтез меламиноальдегидных смол. Пространственная регулярность образования этих смол поддерживается ПФА. В случае нанесения огнезащитного материала на металлическую поверхность ПФА образует солевые связи с металлом своими незамещенными кислотными группами. Другая часть этих же групп присоединяет МА, который и начинает пространственный синтез смол. Параллельно процессу синтеза смол следует разложение ингредиентов, выделяющих аммиак, оксиды углерода и парофазную воду. Максимальная синхронность вспучивания и стеклования смолы обеспечивается разложением ПФА. Газообразные продукты его деструкции, устремляясь к поверхности, вспенивают смоляную массу, находящуюся в вязкотекучем состоянии. А освобождающиеся фосфорные кислоты запускают стремительную сшивку смолы в объеме. На итоговых стадиях процесса происходит твердение массы с ее последующей карбонизацией и графитацией.

Исходя из приведенного механизма термолитического синтеза рассмотрим принципы составления интумесцентных огнезащитных композиций. Для формирования полимерного каркаса пенококса требуются амины и альдегиды. Эмпирически источник альдегидов давно уже был найден — это ПЭ, однако до сих пор его роль не была в полной мере осмыслена. ПЭ — исключительно необходимый ингредиент

вспучивающихся композиций. Известны успешные попытки заменить его дипентаэритритом, но особой разницы в поведении этих продуктов нет. А вот попытки замены ПЭ крахмалом, декстрином и целлюлозой [3, 13] приводят к существенному снижению огнезащитных свойств интумесцентных материалов. Это позволяет предположить, что ПЭ — незаменимый компонент, если он используется в композиции с МА и ПФА. Исключительность ПЭ заключается в своевременном и достаточном выделении альдегидов, которые при температуре около 300 °С связываются МА в олигомерно-полимерные смолы. Параллельно протекают реакции образования азотосодержащих полициклических соединений, например, по следующей схеме: в результате аммонолиза уксусной кислоты (окисленного ацетальдегида — продукта термолиза ПЭ) в избытке аммиака образуются ацетонитрил и его производные, например, аминоацетонитрил, которые, взаимодействуя с формамидом (при 250 °C), способны образовывать 4,5-диаминопиримидин. В результате циклизации последнего образуются пурин и подобные ему соединения.

Заменители ПЭ сработают только в том случае, если будут способны поставлять альдегиды в зону синтеза интумесцентного слоя. Например, крахмал при нагревании в присутствии дегидрирующего агента также образует альдегиды [1, 4], но в силу его химического строения термодеструкция протекает хаотичнее: с большим разнообразием, но при этом, возможно, с меньшей концентрацией реакционноспособных по отношению к МА продуктов и при отличных от характерных для ПЭ значениях температуры. В результате образующийся при деструкции огнезащитного покрытия на основе крахмала пенококс уступает по своим характеристикам материалу на основе ПЭ [13].

Традиционно приписываемая МА, мочевине и их производным роль газообразователей [3, 7, 11, 12] в интумесцентном процессе однобока. Данные компоненты не более порофоры, чем ПФА, и не менее агенты карбонизации, чем ПЭ. Из практики получения меламиноформальдегидных смол известно, что при соответствующем избытке формальдегида, могут реагировать все 6 водородов аминных групп МА. При составлении рецептур интумесцентных композиций оптимальное соотношение ПЭ и МА должно быть эквимолярным. Обычно это 1:1. При увеличении содержания ПЭ (2:1) увеличиваются жесткость и хрупкость пенококса [1].

Карбамид целесообразно использовать в тех случаях, когда требования к огнезащитной эффективности пенококсовых слоев значительно ниже, чем в случае огнезащиты металлов, например, в случае создания вспучивающихся материалов для древесины. Функция карбамида в термолитическом процессе — образование азотосодержащих гетероциклических структур либо через стадию образования МА, при котором будет выделяться значительное количество побочных газообразных продуктов,

либо в результате взаимодействия с реакционноспособными компонентами интумесцентной смеси, например с альдегидами [4], и в этом случае стехиометрия механизма требует соотношения карбамид: формальдегид, равного 1:1,5, что в пересчете на интумесцентную композицию будет соответствовать соотношению карбамид : ПЭ, равному 1:2. Гуанидин в интумесцентных композициях ведет себя подобно карбамиду.

ПФА — важнейший «многостаночник» интумесцентного процесса. Он вносит существенный и, возможно, основной вклад в газообразование, своевременно высвобождая в процессе химических превращений воду и аммиак [3, 4, 8]. После чего обеспечивает стремительное отверждение вспененного расплава меламиноальдегидной смолы [1, 4]. Кроме того, ПФА катализирует процесс карбонизации с последующей графитацией образовавшегося пространственно-сшитого полимерно-олигомерного каркаса [1, 4]. Также он удерживает образующийся пенококс на поверхности защищаемой металлоконструкции за счет хемосорбции, являясь, по сути, главным адгезионным агентом огнезащитной композиции в процессе термолиза [1, 3]. Для интумесцентных композиций подходят далеко не все марки ПФА, а только те, интенсивное разложение которых на аммиак и полифосфорную кислоту наступает при температурах, превышающих 300 °C. Как правило, это ПФА с какой-либо поверхностной обработкой и степенью полимеризации л>1000 [3, 7, 8]. В эффективных интумесцентных составах обычно содержится 25–30% ПФА [3, 4].

Необходимо отметить, что в композициях на основе органических растворителей целесообразно частично заменять ПФА на моноаммонийфосфат (стабилизированный хлорированными парафинами), это удешевляет состав без ухудшения огнезащитных свойств и улучшает адгезию пенококса к стальным конструкциям [1].

Диоксид титана в интумесцентном процессе является зародышеобразователем ячеистой структуры в силу того, что его частицы являются каталитическими центрами, на которых зарождается интумесцентный процесс и вокруг которых формируются значительные объемы газообразных альдегидов [4]. Помимо этого диоксид титана как тугоплавкий наполнитель сообщает формирующемуся пенококсу дополнительные эксплуатационные свойства, в частности бо́льшую термостойкость и адгезию [10, 11]. В эффективных композициях данного компонента должно быть 8–12%.

Как и в случае с компонентами антипиреновой композиции, диапазон используемых полимерных связующих во вспучивающихся составах достаточно узок, невзирая на огромное разнообразие представленных на современном мировом рынке пленкообразователей. К наиболее предпочтительным относят [12, 13, 16] сополимеры винилацетата, этилена и винилхлорида, сополимеры на основе винилацетата и винилового эфира одной или нескольких

карбоновых кислот с длинной или разветвленной цепью, сополимеры винилтолуола и эфира акриловой кислоты и некоторые другие. Это связано с тем, что связующее в интумесцентных материалах, помимо обеспечения свойств, обязательных для большинства декоративных лакокрасочных покрытий, должно подвергаться деструкции в том же диапазоне температур, в котором разлагаются пенококсообразующие ингредиенты, чтобы не мешать протеканию химических реакций, приводящих к формированию субстратизолирующего интумесцентного слоя. Связующие должны быть способны к образованию каталитически активных графитизированных структур, позволяющих в итоге получить более термостойкие пенококсы [16]. Часто в огнезащитные композиции на основе различных связующих вводят достаточно большое количество — до 10% — хлорпарафина, который рассматривается как пластификатор и газообразователь. Но и он не является в прямом смысле слова порофором, а как пластификатор может применяться в меньших количествах. На самом деле данный компонент действительно улучшает вспучивание интумесцентных покрытий на основе органорастворимых синтетических полимерных связующих, преимущественно акриловых, но это происходит за счет понижения температуры их термической деструкции в результате образования дегидратирующего агента — хлороводорода. Последний, как и ПФА, катализирует процессы карбонизации и графитации связующих полимеров [16]. Кроме того, как было сказано выше, он обладает стабилизирующим влиянием на фосфаты аммония, предотвращая их преждевременное (до образования смолы) разложение с выделением вспенивающих газов.

Введение в полимерно-олигомерную матрицу пенококса различных дисперсных или волокнистых наполнителей теоретически должно улучшать деформационно-прочностные и теплоизоляционные характеристики интумесцентного слоя, повышать его жизнеспособность в условиях пожара. Однако опыт показал, что попытки использовать в качестве армирующего материала различные минеральные волокна оказались малоэффективными, так как эти добавки (от 4% по массе) сильно понижают кратность вспенивания интумесцентных покрытий, а с ней зачастую снижаются и огнезащитные свойства [1]. Более того, некоторые наполнители (цеолит, гидроксид алюминия и др.) препятствуют формированию оптимальной изотропной ячеистой структуры пенококса [17].

Углеродные нанодобавки (графены, фуллерены, нанотрубки, астралены) — наиболее перспективные структурирующие и армирующие агенты, введение которых в состав композиции (до 1%) способствует повышению эффективности огнезащитных интумесцентных материалов в условиях теплофизического режима, характерного для пожара [18]. Установлено что, углеродные каркасные структуры (УКС), к которым с определенной натяжкой можно отнести интеркалированный и терморасширенный графиты, повышают термостойкость, прочностные и адгезионные свойства интумесцентного покрытия в результате его армирования. УКС проявляют каталитическую активность в отношении протекающих в ходе термолитического синтеза пенококсового слоя химических реакций [19]. Каталитическая активность может быть обусловлена комплексом свойств, характерных для углеродных каркасных структур: это размерные и поверхностные, а также, предположительно, термоэмиссионные и концентрационные эффекты [20–25].

выводы

В общем виде основные рецептурные принципы в технологии материалов вспучивающегося типа заключаются в достаточности и суперпозиции обязательных ингредиентов, обеспечивающих синхронность протекания синтеза из МА и ПЭ полимерного каркаса — меламиноальдегидных смол, вспенивания и отверждения продуктами деструкции аммонийных солей фосфорных кислот в узком интервале температур. Все остальные приемы в основном направлены на создание благоприятных условий для протекания термолитического синтеза.

REFERENCES

1. Zybina O. Problemy tekhnologii koksoobrazuyushchih ognezashchitnyh kompozicij [Problems of technology of char-forming fire-protective compositions] *Trudy CRNS*, Novosibirsk, 2010, p.50

2. Morys M., Illerhaus B., Sturm H., Schartel B. Variation of Intumescent Coatings Revealing Different Modes of Action for Good Protection Performance. *Fire Technology*, 2017, vol. 53 (4).

3. Nenahov S., Pimenova V. Fiziko-khimiya vspenivayushchikhsya ognezashchitnykh pokrytiy na osnove polifosfata ammoniya. Literaturnyy obzor [Physico-chemistry of swelling fire-protective coatings based on ammonium polyphosphate], *Pozharovz-ryvobezopasnosť*, 2010, no 8, p. 11-58 (in Russ.).

4. Zybina O. Spetsificheskiye reaktsii ingrediyentov v ognezashchitnykh vspuchivayushchikhsya lakokrasochnykh kompozitsiyakh [Specific reactions of ingredients of fire-protective swelling coatings], *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2014, no 12, pp. 30-33 (in Russ.).

5. Calabrese L., Bozzoli F., Bochicchio G., Tessadri B., Rainieri S., Pagliarini G. "Thermal characterization of intumescent fire retardant paints". *J. of Phys.: Conf. Ser.*, 547, 012005 (2014).

6. G. A. Pearson. Fire retardant ureaformaldehyde composition, Patent USA, no 4119598. publ. 10.10.1978.

7. Camino G., Luigi C., Trossarelli R. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part III – Effect of urea on the ammonium polyphosphate-pentaerythritol system. *Polymer Degradation and Stability*, 1984, 7(4), pp. 221–229.

8. Wang G., Wang Y., Yang J. Influences of polymerization degree of ammonium polyphosphate on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating. *Surface and Coatings Technology*, 2012, no 206 (8-9).

9. Chen X., Jiao C., Zhang J. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with hydroxyl silicone oil and its flame retardance in thermoplastic polyurethane. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, 104(30), pp. 1037-1043.

10. Amir N., Ahmad F., Hazwan M., Halim A. Synergistic Effects of Titanium Dioxide and Zinc Borate on Thermal Degradation and Water Resistance of Epoxy Based Intumescent Fire Retardant Coatings. *Key Engineering Materials*, 2017, 740, pp. 41-47 (in Russ.).

11. Hongfei L., Zhongwu H., Zhang S., Zhao Q. Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 78, pp. 318-324.

12. Morys M., Illerhaus B., Sturm H., Schartel B. Size is not all that matters: Residue thickness and protection performance of intumescent coatings made from different binders. *Journal of Fire Sciences*, 2017, 35(2):073490411770947.

13. Wang G., Yang J. Influences of molecular weight of epoxy binder on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating. *Surface and Coatings Technology*, 2012, no 206 (8-9).

14. Pearson G. A. Fire retardant composition. Patent USA, no 4370442. published 25.01.1983.

15. Mahlai V., Afanasiev S., Tripolicin A. Ognezashchitnyy sostav vspuchivayushchegosya deystviya [Fire-protective swelling composition]. Patent RF, no 2339671, published on 27.11.2008.

16. Shatalin S., Zybina O., Varlamov A., Mnacakanov S. O svyazuyushchikh v ognezashchitnykh vspuchivayushchikhsya kompozitsiyakh [On the binders in fire-protective swelling composistions], *Dizayn. Materialy. Tekhnologiya*, 2014, no 4(34), pp. 37-40 (in Russ.).

17. Nenahov S., Pimenova V., Nateykina L. Vliyaniye napolniteley na strukturu penokoksa na osnove polifosfata ammoniya [Impact of fillers on the structure of a charred layer based on ammonium polyphosphate]. *Pozharovzryvobezopasnosť*, 2009, B.18, №8, pp.51-58.

18. Zavyalov D. Nechaev K., Zybina O., Babkin O., Mnacakanov S. Reaktsii v ognezashchitnykh vspuchivayushchikhsya kraskakh v prisutstvii uglerodnykh nanotel [Reactions in fire-protective swelling paints in the presence of carbon nanoparticles]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2012, no 10, pp. 38-39 (in Russ.).

19. Zav'yalov D.E., Zybina O.A., Chernova N.S., Varlamov A.V., Mnatsakanov S.S. Fire intumescent compositions based on the intercalated graphite . *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010. vol. 83. no 9. pp. 1679-1682 (in Russ.).

20. Zybina O., Gravit M., Stein Y. Influence of carbon additives on operational properties of the intumescent coatings for the fire protection of building constructions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* 2017, 90 (1), 012227.

21. Gravit M., Mikhailov E., Svintsov, S. Kolobzarov A., Popovych I. *Fire and Explosion Protection of High-Rise Buildings by Means of Plaster Compositions*. Materials Science Forum. 2016, 871, 138-145.

22. Ullah S., Ahmad F., Shariff A.M., Masset P. The Role of Multi-Wall Carbon Nanotubes in Char Strength of Epoxy Based Intumescent Fire Retardant Coating. *Journal* of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, vol. 124.

23. Ustinov A. Vliyanie funkcional'nyh dobavok na ognestojkost' vspuchivayushchihsya kompozicij [Impact of functional additives on fire endurance of intumescent compositions]. *Materials of 5 international scientific and practical conference «Roytmanovskie chteniya»*. Saint-Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia, 2017, pp. 94-96 (in Russ.).

24. Lebedev V., Sedov V., Ustinov A., Orlova D. Ognezashchitnye vspuchivayushchiesya pokrytiya, modificirovannye nanouglerodom i mikrochasticami [Fire-protective intumescent coatings modified by nanocarbon and microparticles]. *Materials of 13 international conference «Films and Coatings – 2017»*. SPbGETU «LETI», 2017, pp. 372-375 (in Russ.).

25. Zybina O., Gravit M. The research of influence polymeric compounds on the effectiveness of intumescent coatings for the fire-protection of construction structures. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017, 90 (1), 012206.