

Russian Coatings Journal

ISSN 0130-9013

ЛКМ



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

LAKOKRASOCHNYE MATERIALY I IKH PRIMENENIE

№ 5/2018 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

Тема номера:
ЛКМ для полов



ЛКМ

RUSSIAN COATINGS
JOURNAL
№ 5
MAY 2018

Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

www.paint-media.com ♠ journal@paint-media.com ♠ +7 499 272 45 70 ♠ 8 985 193 97 79

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., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD_Kuleshova@mail.ru

Manerov, Vladimir B., Ph.D. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru

Mashlyakovskiy, Leonid N., Ph.D. 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., Ph.D. 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

4, 47 НОВОСТИ

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

- 8 Покрyтия для полов — перспективное направление строительной индустрии
- 14 Обзор рынка добавок
- 36 Рынок лакокрасочных материалов для деревянной мебели

СЫРЬЕ, ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

- 16 RHEOLATE® — ассоциативные загустители для лакокрасочных материалов, обеспечивающие псевдопластичность
- 37 Характеристики фотополимерных покрытий оптоволоконных кабелей — д.т.н. О.Э. Бабкин, Л.А. Бабкина, Н.А. Андреева, Д.П. Данилович

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

- 19 Совмещение водных дисперсий парафина и церезина с дисперсиями полимеров — к.х.н. А.Е. Терешко, проф. И.В. Голиков, проф. Е.А. Индейкин
- 40 Исследование влияния диоксида титана различных марок на характер термоллиза интумесцентных огнезащитных покрытий — А.А. Устинов, О.А. Зыбина, д.т.н. О.Э. Бабкин

ИНТЕРВЬЮ

- 12 Пол имеет значение
- 32 Для нас выпуск качественного продукта — это дело принципа

ЛОГИСТИКА

- 24 Прокатить на танке

СОБЫТИЯ

- 18 Проблемы и перспективы развития рынка строительно-отделочных материалов и торговли DIY обсудили на форуме DIY-2018
- 44 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 47 NEWS

ECONOMICS AND STATISTICS

- 8 Coatings for floors — a promising area of the construction industry
- 14 Additives Market Review
- 36 The market of paint and varnish materials for wooden furniture

RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS

- 16 RHEOLATE® — pseudoplastic associative thickeners for paint and coating systems
- 37 Characteristics of the photopolymer coatings for optic cable — Dr.Sc. Babkin O. E., Babkina L. A., Andreeva N. A., Danilovich D. P.

PRODUCTS AND RESEARCH

- 19 Combination of water-based dispersion of paraffin and ceresin with polymer dispersions — Tereshko A. E., Prof. Golikov I. V.
- 40 Research on the impact of titanium dioxide of different trademarks on the process of thermolysis of intumescent fire-protective coatings — Ustinov A. A., Zybina O. A., Dr.Sc. Babkin O. E.

INTERVIEW

- 12 Floor has the meaning
- 32 For us, the production of a quality product is a matter of principle

LOGISTICS

- 24 Ride on the tank

EVENTS

- 18 Problems and prospects for the development of the DIY market for building and finishing discussed at the forum DIY-2018
- 44 YOUR NAVIGATOR

COMBINATION OF WATER-BASED DISPERSION OF PARAFFIN AND CERESIN WITH POLYMER DISPERSIONS

Ph.D. A.E. Tereshko, Prof. E.A. Indeikin, Prof. I.V. Golikov
 Yaroslavl State Technical University
 150023, Yaroslavl, Moscow Avenue, 88
 e-mail: tereshkoe@ystu.ru

We studied compatibility of polymer dispersions with water-based dispersions of solid petroleum hydrocarbons. As the objects of the investigation were used dispersions of polymers of different chemical nature: polyvinylacetate, polyurethane, polyperchlorovinylacrylate, copolymers of styrene with butyl(meth)acrylate and butadiene. These dispersions were combined with the dispersions of petroleum paraffin and ceresin developed by us. The dispersion of paraffin was stabilized with polyvinyl alcohol, and the ceresin dispersion was stabilized with an anionic surfactant. The pH range providing compatibility and stability of the mentioned dispersions was established by the electrokinetic researches. Presence of hydrocarbon dispersion in the system in most cases reduces the initial coagulation rate and increases the aggregative stability of the system. We investigated the effect of petroleum hydrocarbons on the change in the surface energy of coatings formed from the combined dispersions. Coatings were formed both under ordinary conditions and at temperature exceeding the melting point of paraffin and ceresin (70 °C). The surface energy of coatings decreases even with a small content of hydrocarbon in the coatings (up to 10%). Heat treatment allows to reduce the surface energy by another 3 - 5 mJ/m². As a result of heat treatment, here is the formation of microstructure consisting of paraffin crystals on the surface of the polymer coating, which increases the order and dispersion hysteresis of wetting. In this way we defined the physicochemical conditions for combining of paraffin and ceresin dispersions with polymer dispersions.

Keywords: *water-based dispersions, paraffin, ceresin, compatibility of polymer dispersions, electrokinetic researches, surface energy.*

ВВЕДЕНИЕ

Использование водных дисперсий полимеров в различных областях техники вызывает необходимость их модификации для удовлетворения требований, предъявляемых к сформированным из них адгезированным пленкам. Модификация полимеров дает возможность расширить их область применения и улучшить эксплуатационные свойства изделий с их использованием. Ранее [1–4] было показано, что для придания адгезированным полимерным пленкам гидрофобности, регулирования проницаемости паров воды и других газов, снижения слипаемости изделий при хранении, повышения защитных свойств и др. в качестве модификаторов можно использовать твердые нефтяные углеводороды (парафины, церезины, микрокристаллические воски). Несмотря на то что вопросы такой модификации рассматриваются в современных периодических изданиях и обсуждаются на международных конгрессах, посвященных технологии полимерных композиционных покрытий, совме-

стимость нефтяных углеводородов с полимерными дисперсиями и их стабильность, а также процесс формирования покрытий из таких гидрофобизированных материалов еще недостаточно изучены, особенно в связи со значительным расширением ассортимента пленкообразователей для водно-дисперсионных материалов.

Наиболее простым способом модификации является совмещение водных дисперсий полимеров и водных дисперсий нефтеуглеводородов. Нами были разработаны водные дисперсии нефтяных углеводородов: нефтяного парафина П-2 (ГОСТ 23683-89) и церезина 75 (ГОСТ 2488-79) [5]. Дисперсия парафина стабилизирована поливиниловым спиртом (ПВС), а дисперсия церезина, относящегося к микрокристаллическим воскам и характеризующегося значительно большей вязкостью расплава по сравнению с расплавом парафина, стабилизирована анионоактивным поверхностно-активным веществом (ПАВ).

Таблица 1. Характеристики водных дисперсий полимеров

Показатель	CA2	CA1	ПХВА	ПВА	БС	УР
Содержание нелетучих веществ, % масс.	51,4	56,3	55,0	42,3	47,8	36,0
pH (20 °C)	8,8	6,7	1,2	4,5	6,0	9,0
Средний размер частиц, мкм	0,46	0,4	0,55	3,75	0,28	0,42
Минимальная температура пленкообразования (при толщине слоя 20–25 мкм), °C	32	24	20	5	14	20

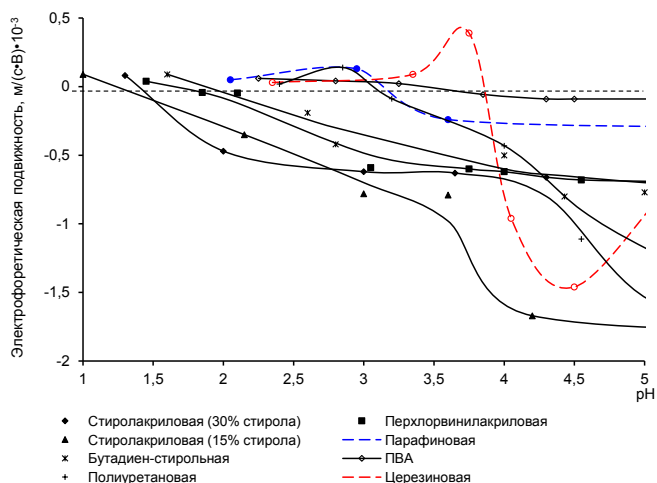


Рис. 1. Зависимость электрофоретической подвижности дисперсий от pH дисперсионной среды

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В ходе исследований использовали полимерные дисперсии различной химической природы:

- водная дисперсия сополимера стирола и бутил(мет)акрилата с содержанием стирола 15%, стабилизированная анионным ПАВ (СА1);
- водная дисперсия сополимера стирола и бутил(мет)акрилата с содержанием стирола 30%, стабилизированная анионным ПАВ (СА2);
- водная дисперсия перхлорвинилакрилата с содержанием хлора 62%, стабилизированная анионным ПАВ (ПХВА);
- водная дисперсия сополимера бутадиена и стирола с содержанием стирола 30%, стабилизированная анионным ПАВ (БС);
- водная дисперсия поливинилацетата, стабилизированная поливиниловым спиртом (ПВА);
- водная дисперсия алифатического полиуретана, стабилизированная анионным ПАВ (УР).

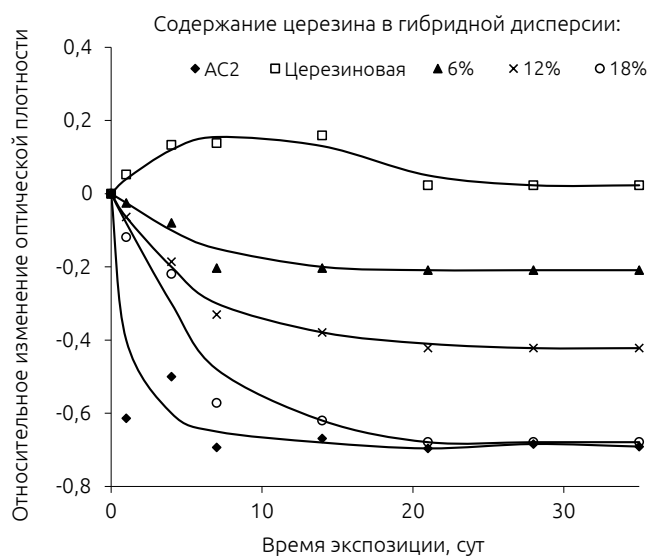
Некоторые характеристики дисперсий полимеров сведены в табл. 1

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

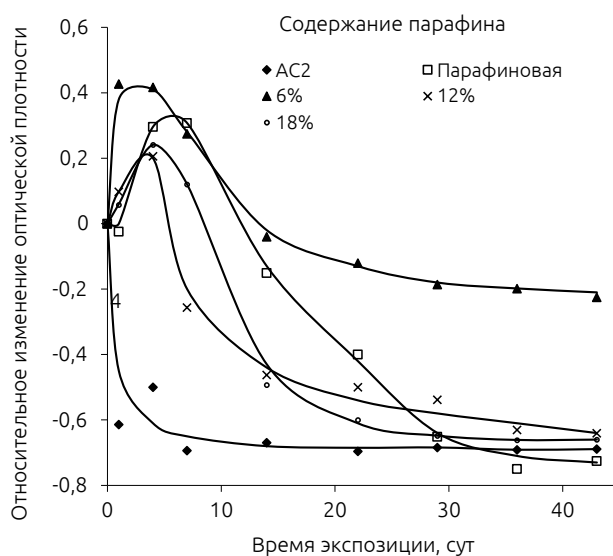
Кинетическая и агрегативная устойчивость дисперсий определяет многие свойства покрытий, получаемых на их основе. Сложность таких систем, как совмещенные дисперсии, прежде всего заключается в том, что частицы дисперсионной фазы имеют различную химическую природу. В водной среде устойчивость дисперсионных систем главным образом определяется электростатическим фактором. Заряд частиц дисперсионной фазы зависит от их избирательной адсорбционной способности и концентрации ионов гидроксила и гидроксония, т. е. от pH. Заряд частиц проявляется в виде электрокинетического потенциала (ζ -потенциала), пропорционального электрофоретической подвижности. Устойчивость совмещенных систем прежде всего определяется соотношением знаков электрофоретической подвижности [6, 7].

С целью определения областей совместимости полимерных и углеводородных дисперсий проведены электрокинетические исследования водных дисперсий парафина и церезина и водных дисперсий полимеров различной химической природы. На рис. 1 приведены зависимости электрофоретической подвижности водных дисперсий. Значения pH, находящиеся между изоэлектрическими точками (pH₀) совмещаемых дисперсий, являются областью несовместимости данных дисперсий. Установлены [8] следующие значения изоэлектрических точек (pH₀): стиролбутил(мета)акриловая (30% стирола) – 1,40, стиролбутил(мета)акриловая (15% стирола) 1 – 1,22, перхлорвинилакриловая – 1,60, бутадиен-стирольная – 1,87, полиуретановая – 3,13, ПВА – 3,42, парафиновая – 3,16, церезиновая – 3,82. Дисперсии, стабилизированные ионогенными ПАВ, имеют высокие значения электрофоретической подвижности при отрицательном заряде поверхности частиц, особенно при pH > 4.

Дисперсии, стабилизированные поливиниловым спиртом (ПВА и парафиновая), обладают близкими по значению электрокинетическими потенциалами,



а) СА2, совмещенная с церезиновой дисперсией



б) СА2, совмещенная с парафиновой дисперсией

Рис. 2. Зависимость относительного изменения оптической плотности индивидуальных и гибридных дисперсий от времени

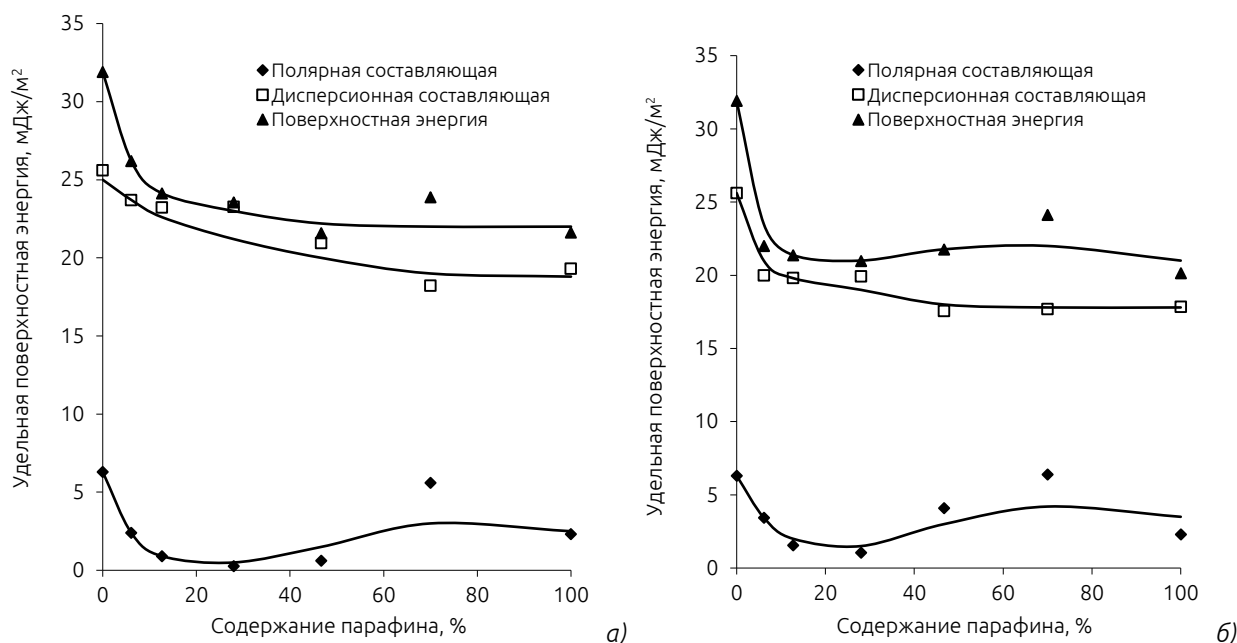


Рис. 3. Поверхностная энергия покрытий, сформированных из СА2П: а) без термообработки, б) с термообработкой

несмотря на различие химической природы дисперсных фаз таких систем. Парафиновая и ПВА-дисперсии имеют невысокие значения электрофоретической подвижности по сравнению с ионогенно стабилизированными дисперсиями, максимальное значение электрофоретической подвижности наблюдается при $pH \approx 8-9$. Изоэлектрические точки этих дисперсий близки, а следовательно, область их несовместимости мала.

Изоэлектрическая точка церезиновой дисперсии, полученной в присутствии анионноактивного ПАВ

Таблица 2. Изменение размера частиц индивидуальных дисперсий

Дисперсия	Начальный размер частиц, мкм	Равновесный размер частиц, мкм
СА2	0,56	0,84
СА1	0,40	0,97
ПХВА	0,55	0,68
БС	0,28	0,88
УР	0,42	1,11
ПВА	3,75	4,20
Парафиновая	3,0	3,75
Церезиновая	3,0	3,25

Таблица 3. Скорость коагуляции совмещенных дисперсий, $(ч^{-1}) \times 10^{-3}$

Полимерная дисперсия	Содержание нефтяного углеводорода в гибридной дисперсии, %			
	0	6	12	18
СА2	5,2	2,5	2,2	2,5
СА1	1,8	7,3	2,4	5,5
ПХВА	3,8	2,1	2,0	4,2
УР	29,9	46,0	25,7	2,3
БС	2,1	6,0	2,2	1,9
ПВА	7,3	4,3	4,0	3,5
СА2 + церезин	5,2	1,2	2,0	3,4

(олеата моноэтаноламина) выше, чем парафиновой, и, соответственно, области несовместимости полимерных дисперсий с церезиновой будут шире. Установлено, что области несовместимости углеводородных и полимерных дисперсий находятся в кислой области ($pH < 4$), следовательно, эти дисперсии будут совместимы в большей части рабочих значений pH .

Устойчивость индивидуальных водных дисперсий полимеров [6, 8, 10], парафина и церезина, а также гибридных дисперсий, полученных путем их совмещения, оценивали по изменению оптической плотности разбавленных дисперсий. Результаты этих исследований представлены на рис. 2.

Обращает внимание различие в характере изменения оптической плотности полимерных и углеводородных, а также гибридных дисперсий. Изменение оптической плотности индивидуальных полимерных дисперсий через определенные промежутки времени достигает равновесного значения, после которого оптическая плотность практически не изменяется. Для стиролбутил(мет)акриловой (30% стирола) дисперсии равновесие достигается за 1 сутки, для стиролбутил(мет)акриловой (15% стирола), перхлорвинилакриловой, полиуретановой, бутадиен-стирольной — за 7 суток, ПВА — за 14 суток.

Для индивидуальных дисперсий спектрофотометрическим методом были определены равновесные значения размеров частиц (табл. 2).

Появление максимума на зависимостях связано с первоначальным укрупнением частиц, размеры которых соответствуют релеевской области, с последующей коагуляцией.

Исходя из значений изменения оптической плотности рассчитаны скорости коагуляции индивидуальных полимерных и совмещенных дисперсий. Скорость коагуляции парафиновой и церезиновой дисперсий составляет $1,83 \times 10^{-3}$ и $1,38 \times 10^{-3} ч^{-1}$ соответственно. Результаты этих исследований для других дисперсий

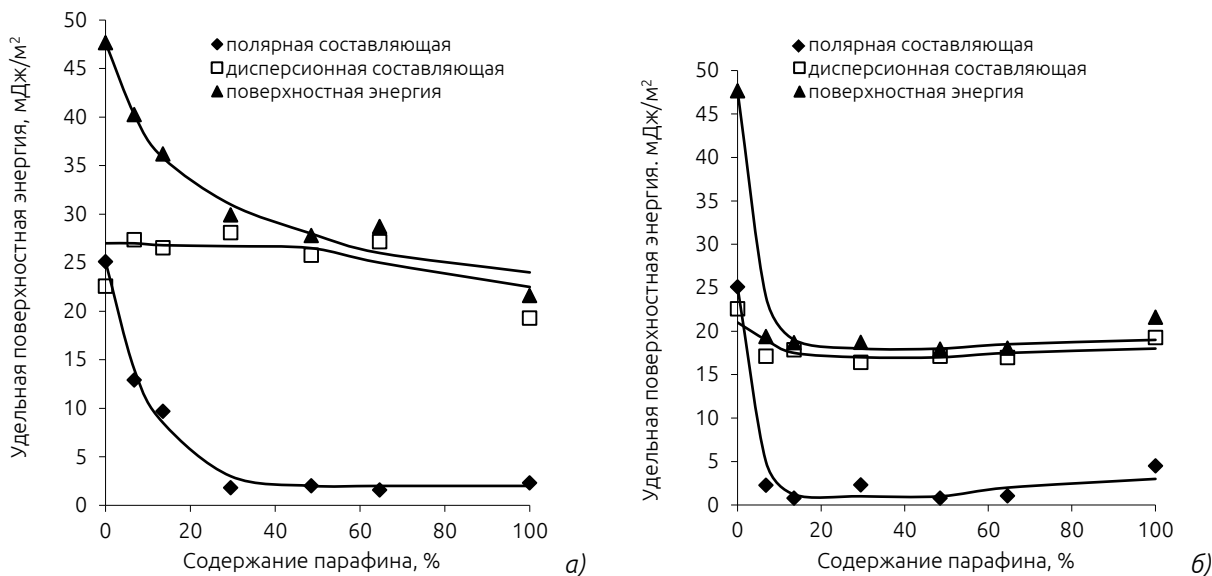


Рис. 4. Поверхностная энергия покрытий, сформированных из совмещенных бутадиен-стирольной и парафиновой дисперсий: а) без термообработки, б) после термообработки

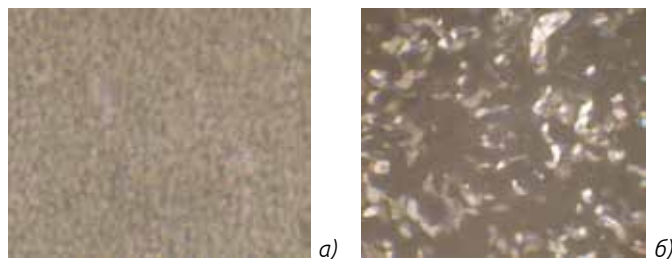


Рис. 5. Микрофотографии пленок, сформированных из совмещенных СА2 и парафиновой дисперсий: а) без термообработки; б) с термообработкой

приведены в табл. 3. За исключением последней строки в таблице приведены данные для дисперсий, совмещенных с парафином.

Наличие углеводородной дисперсии в системе в большинстве случаев снижает начальную

скорость коагуляции и, следовательно, повышает агрегативную устойчивость системы, за исключением стиролбутил(мет)акриловой дисперсии (СА1).

Увеличение стабильности гибридных дисперсий, по всей вероятности, связано с синергизмом неионогенного ПАВ углеводородной и ионогенных ПАВ полимерных дисперсий, приводящего к увеличению стабильности системы. Превышение содержания парафиновой дисперсии в системе приводит к перераспределению ионогенных ПАВ и снижению адсорбционной насыщенности полимерных частиц.

Наличие в составе покрытия частиц парафина и церезина, поверхности которых характеризуются низкими значениями удельной поверхностной энергии (23–30 мДж/м²), неизбежно должно приводить к уменьшению его поверхностной энергии.

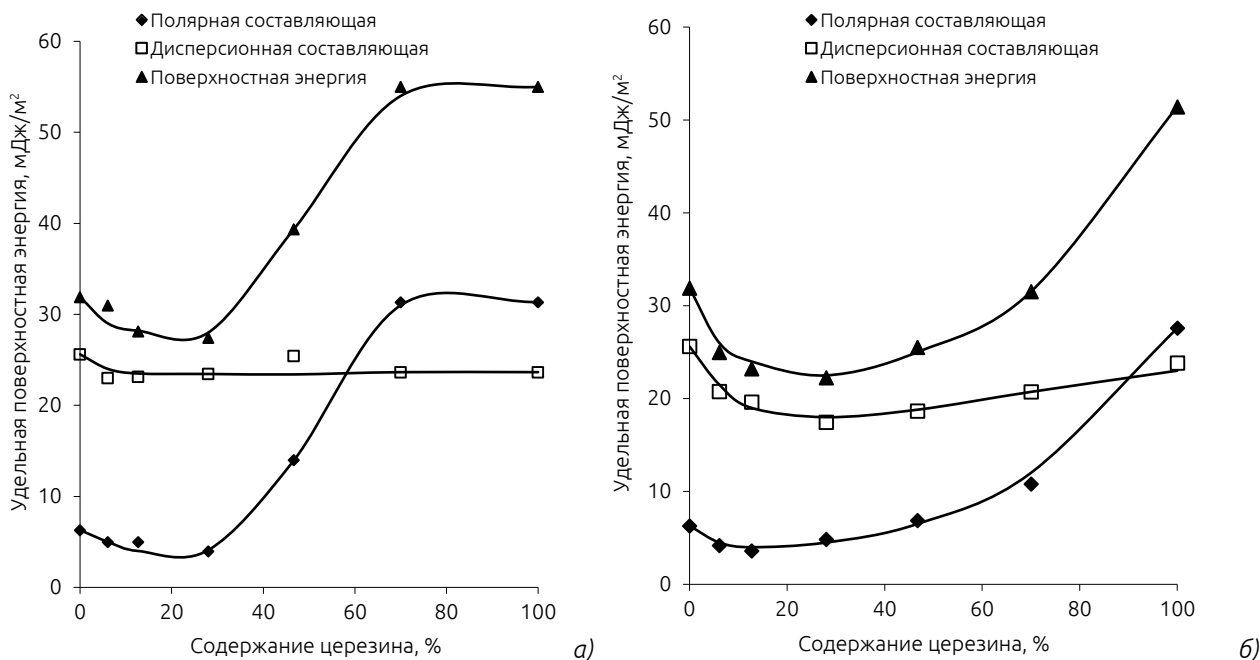


Рис. 6. Поверхностная энергия покрытий, сформированных из СА2С: а) без термообработки, б) с термообработкой

Покрытия формировались как при обычных условиях, так и при температуре, превышающей температуру плавления парафина и церезина (70 °С). Поверхностную энергию покрытий определяли в соответствии с DIN 55660-5. Результаты представлены на рис. 3–6.

Поверхностная энергия покрытий, сформированных из гибридной дисперсии на основе стиролбутил(мет)акриловой (30% стирола) и парафиновой дисперсий (рис. 3), уменьшается с увеличением содержания парафина в покрытиях более чем на 30%. Термообработка незначительно снижает поверхностную энергию покрытий (примерно на 3–5%).

При небольших количествах парафина в покрытиях (до 10%) свободная поверхностная энергия резко падает, а при дальнейшем увеличении содержания парафина снижается незначительно. Но в случае покрытий с термообработкой полярная составляющая возрастает при более низком содержании парафина в покрытиях ($\approx 30\%$).

Аналогичные зависимости наблюдаются для покрытий, сформированных из СА1, ПХВА, УР, совмещенных с парафиновой дисперсией. Но в этом случае величина полярной составляющей при увеличении массовой доли парафина возрастает менее интенсивно, чем в предыдущем случае.

Таким образом, установлено, что поверхностная энергия покрытий уменьшается даже при небольшом содержании углеводорода в покрытиях (до 10%). Термообработка позволяет снизить поверхностную энергию еще на 3–5 мДж/м². В результате термообработки на поверхности полимерного покрытия формируется микроструктура, состоящая из кристаллов парафина (рис. 5), что увеличивает порядковый и дисперсионный гистерезис смачивания [11].

Из рис. 6 следует, что модификация СА2 церезиновой дисперсией незначительно снижает поверхностную энергию покрытий при содержании церезина до 30%. При дальнейшем увеличении массовой доли церезина в покрытии поверхностная энергия резко возрастает (почти в 2 раза), что происходит вследствие увеличения полярной составляющей. Поверхностная энергия термообработанных покрытий также проходит через минимум, и здесь значения полярной составляющей поверхностной энергии мало отличаются от значения поверхностной энергии покрытий без термообработки.

Возрастание поверхностной энергии при увеличении содержания церезина более 20% связано с тем, что для стабилизации его дисперсии использован анионоактивный ПАВ — олеат моноэтаноламина. Это определяет рост поверхностной энергии за счет полярной составляющей. Неионогенный стабилизатор — ПВС, вводимый с парафиновой дисперсией, дисперсионную составляющую увеличивает незначительно.

исследований, исследований стабильности совмещенных полимерных и углеводородных дисперсий, а также исследований влияния углеводородных дисперсий на значение поверхностной энергии покрытий и профиль их поверхности установлены физико-химические условия совмещения дисперсий парафина и церезина с дисперсиями поливинилацетата, полиуретана, полиперхлорвинилакрилата, сополимеров стирола с бутил(мет)акрилатом и бутадиеном. ♦

REFERENCES

1. Tereshko A. E., Golikov I. V., Krasnobaeva V.S., Indeikin E. A. Polivinilacetatnye lakokrasochnye materialy, modifitsirovannye vodnymi parafinovymi dispersiyami [The Polyvinyl acetate paint materials modified with the aqueous paraffin dispersions]. *Izvestiya Vysov. Khimiya i khimicheskoy tekhnologii*, 2006, Vol. 49, no.3, pp.67-69 (in Russ.).
2. Tereshko A. E., Golikov I. V., Krasnobaeva V.S., Indeikin E. A. Modifikatsiya akrilovyykh vodno-dispersionnykh lakokrasochnykh materialov nefteuglevodorodami [Modification of the acrylic water-based dispersion paint materials by the petroleum hydrocarbons] *Izvestiya Vysov. Khimiya i khimicheskoy tekhnologii*, 2007, Vol. 50, no 4, pp.75-78 (in Russ.).
3. Tereshko A.E., Golikov I.V., Indeikin E.A. Investigation of polymer and hydrocarbon dispersions compatibility. *Proc. FATIPEC Conference*, Full papers. Ghent, Belgium, 2008, Vol. 2, pp.168-170.
4. Tereshko A.E., Golikov I.V., Indeikin E.A. Vliyaniye nefteuglevodorodov na minimal'nyuyu temperaturu plenkoobrazovaniya polimernyykh dispersij [Influence of the petroleum hydrocarbons on the minimum temperature of film formation of polymer dispersions]. *Izvestiya Vysov. Khimiya i khimicheskoy tekhnologii*, 2008, Vol. 51, no 4, pp. 92-93 (in Russ.).
5. Tereshko A. E., Golikov I. V., Indeikin E. A. Preparation of Aqueous Dispersions of Paraffin and Ceresin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, Vol. 89, no. 5, pp. 965–968.
6. Frolov U.G. *Kurs kolloidnoy khimii (Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy)* (The Colloid Chemistry Course (Surface phenomena and dispersion systems)). Textbook for high schools, Moscow, Khimiya Publ., 1982, 400 p.
7. Verholancev V.V. *Vodno-dispersionnyye kraski na osnove smesey lateksov* (Water-based Dispersion Paints Based on the Latex Blends). Leningrad, LDNTP Publ., 1969. 16 p.
8. Verholancev V.V. *Vodnyye kraski na osnove sinteticheskikh polimerov* (Water-based Paints Based on the Synthetic Polymers). Leningrad, Khimiya Publ., 1968, 200 p.
9. Tolmachev I.A., Verholancev V.V. *Novyye vodno-dispersionnyye kraski* (New Water-dispersion Paints). Leningrad: Khimiya Publ., 1979, 200 p.
10. Ermilov P.I. Indeikin E.A., Tolmachev I.A. *Pigmenty i pigmentirovannyye lakokrasochnyye materialy*. (Pigments and Pigmented Paint Materials) Textbook for high schools, Leningrad, Khimiya Publ., 1987, 200 p.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплекса электрокинетических

RESEARCH ON THE IMPACT OF TITANIUM DIOXIDE OF DIFFERENT TRADEMARKS ON THE PROCESS OF THERMOLYSIS OF INTUMESCENT FIRE-PROTECTIVE COATINGS

Ustinov A.¹, Zybina O.¹, Ph.D. Babkin O. E.²

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Fire Safety Department, 29 Polytechnicheskaya st., St.Petersburg, 195251, Russia

²St.Petersburg State University of Film and Television, 13 Pravda Street, St. Petersburg, 191119, Russia

The paper overviews the role of titanium dioxide as a component of intumescent coatings in the process of their thermolysis. It is stated that the properties of a charred layer forming from an intumescent coating must correlate with such properties of titanium dioxide marks, as surface treatment and crystalline structure. Thermal analysis proves this statement showing that rutile titanium dioxide helps forming a charred layer which has the highest thermal stability, thus an intumescent's effectiveness increases. The data obtained allow to conclude that the titanium dioxide functions in the intumescent system as a catalytically active agent, that due to its highly developed surface helps reduce the activation energy needed for the morphological restructuring of pentaerythritol with its subsequent conversion to aldehydes, which then react with the melamine with the formation of a frame of polymeric-oligomeric resin, foaming and curing as the result of the decomposition of ammonium polyphosphate. It is shown that the quality of primary products is extremely important for intumescent compositions as they must be reliable in case of fire; and knowledge of processes that happen within the composition provides an opportunity to find the best-performing ingredients.

Keywords: *fire safety, fire protection, intumescence, intumescent compositions, fire-protective paints, thermolysis, titanium dioxide*

дной из основных задач пожарной безопасности зданий и сооружений является огнезащита строительных конструкций. Различные методы защиты строительных конструкций нацелены на повышение предела огнестойкости элементов здания до требуемого уровня, понижение пожароопасности конструкций и предотвращение распространения пламени. За последние десятилетия среди различных средств защиты во многих странах стали популярными вспучивающиеся огнезащитные краски, которые наносятся тонким слоем на поверхность конструкций, практически не утяжеляя их, а в процессе эксплуатации они выполняют функции декоративно-отделочного материала [1–7]. Очевидно, что исследования, направленные на создание материалов с повышенными эксплуатационными свойствами, являются актуальными.

Интумесцентные покрытия представляют собой многокомпонентные системы, которые под действием повышенных температур увеличиваются в объеме, образуя плотный теплоизолирующий слой вспененного кокса — пенококс. Такой физический барьер препятствует передаче тепла от пламени к объекту защиты и предотвращает дальнейшее распространение горения.

В основе разработки рецептур огнезащитных составов лежит эмпирический опыт, накопленный за несколько десятков лет, в течение которых интумесцентные покрытия покоряли рынок огнезащитных материалов. Создание эффективных составов для решения новых задач огнезащиты затруднено недостатком знаний о физико-химических процессах, происходящих при термоллизе огнезащитных покрытий и влиянии основных компонентов антипиреновой композиции на процессы пенококсобразования. Несмотря на то что описано достаточно много компонентов [8–10], обладающих характеристиками, казалось бы, подходящими для использования в интумесцентных композициях, лишь некоторые из них широко используются на практике. В подавляющем большинстве случаев рецептуры включают несколько обязательных ингредиентов, совместное присутствие в композиции которых и обеспечивает образование изотропной высокократной пены. Меламин (МА), пентаэритрит (ПЭ), полифосфат аммония (ПФА) и диоксид титана — обязательные ингредиенты классических интумесцентных лакокрасочных материалов (ЛКМ). Долгое время считалось [11], что диоксид титана в рассматриваемых материалах — всего лишь пигмент,

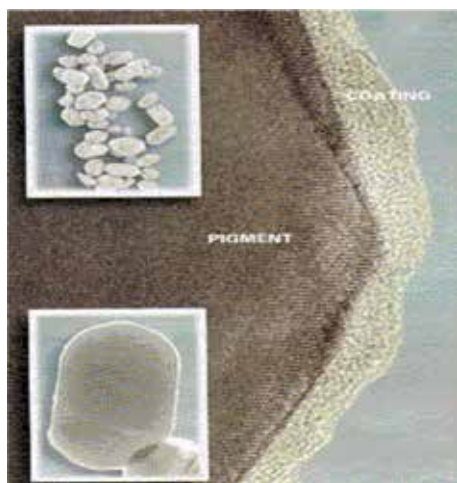


Рис. 1. Увеличенное изображение частицы диоксида титана с поверхностной обработкой [15]

отвечающий за укрывистость и цвет. Однако нами были получены данные [12], свидетельствующие о том, что диоксид титана играет более важную роль в термолитическом синтезе интумесцентного слоя, обуславливая структуру пенококка. Установлено, что диоксид титана выступает зародышеобразователем органической пены, катализируя реакции образования альдегидов из пентаэритрита [12, 13].

Диоксид титана на рынке представлен преимущественно в двух кристаллических формах: рутил и анатаз. Рутильная модификация обладает большей способностью к рассеиванию света и большей стабильностью, нежели анатазная, поэтому она наиболее широко используется в полимерных композициях, в том числе лакокрасочных [14]. Физико-химические характеристики диоксида титана в основном определяются размером пигментных частиц и типом химической обработки поверхности, которая бывает неорганической и органической (рис. 1). Неорганическая обработка в основном осуществляется за счет осаждения на поверхность соединений алюминия и кремния, реже циркония. Органическая обработка более вариативна. Поверхностная обработка призвана улучшить диспергируемость (в воде и в ряде органических растворителей), кроющую способность, атмосферостойкость. Следовательно, каждая марка диоксида титана обладает специфическими характеристиками, обусловленными разным строением поверхности [15].

С учетом того, что представленные на рынке марки диоксида титана сильно отличаются морфологией, фазовым составом и свойствами поверхности, становится очевидным, что существующие представления о влиянии диоксида титана на свойства интумесцентных композиций требуется расширить. Эта задача является актуальной в связи с тем, что для эффективного управления конечными свойствами интумесцентных материалов необходимо иметь представление о характере влияния компонентов огнезащитной композиции на физико-химические процессы, протекающие в ходе ее термолиза.

Известно [12], что от количественного содержания диоксида титана зависит огнезащитная эффективность конечного покрытия, в частности кратность

Таблица 1. Параметры марок диоксида титана

Параметры TiO ₂	Маркировка образца				
	1	2	3	4	5
Производитель	Du Pont	Scott Chemicals	Scott Chemicals	Cristal Global	Cristal Global
Модификация	Рутил	Анатаз	Рутил	Анатаз	Рутил
Поверхностная обработка	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , органическая	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ , органическая	нет	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ , органическая
Содержание TiO ₂ , %	93	99	92,5	98,5	94
Маслоемкость, г/100 г	13,9	20	20	20	21

Параметры TiO ₂	Маркировка образца			
	6	7	8	9
Производитель	Billions	Cristal Global	Billions	Sichuan Lomon Titanium Industry CO., LTD
Модификация	Рутил	Рутил	Рутил	Рутил
Поверхностная обработка	Органическая	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ , органическая	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , амфилицированная	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , органическая
Содержание TiO ₂ , %	98	95	94	93,9
Маслоемкость, г/100 г	19	19	19	22

Таблица 2. Характеристики огнезащитных вспучивающихся композиций для образцов 1–5

Параметр/ № образца	1	2	3	4	5
T 5% потери массы, °C	187	210	190	200	214
T 50% потери массы, °C	364	345	364	351	372
T полной потери массы, °C	774	773	864	757	779
Зольный остаток, %	33,2	34,6	34,0	41,0	40,4
Коэффициент вспучивания	69	39	55	53	70

Таблица 3. Характеристики огнезащитных вспучивающихся композиций для образцов 6–9

Параметр/ № образца	6	7	8	9
T 5% потери массы, °C	179	198	221	184
T 50% потери массы, °C	355	360	363	365
T полной потери массы, °C	841	750	763	780
Зольный остаток, %	33,0	32,6	40,6	40,2
Коэффициент вспучивания	45	59	48	53

пенококка, его адгезия к горячему металлу, термостабильность. Очевидно, что химическая природа диоксида титана также должна оказывать влияние на огнезащитную эффективность вспучивающегося покрытия [16–18]. Для проверки этой гипотезы было

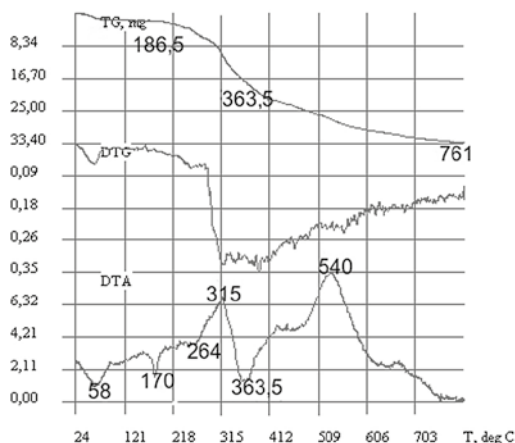


Рис. 2. Результаты термического анализа образца 1

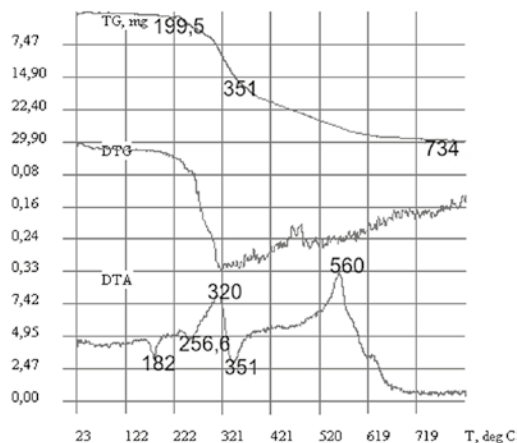


Рис. 5. Результаты термического анализа образца 4

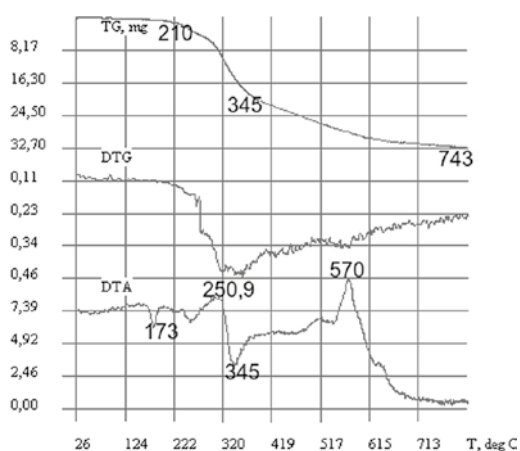


Рис. 3. Результаты термического анализа образца 2

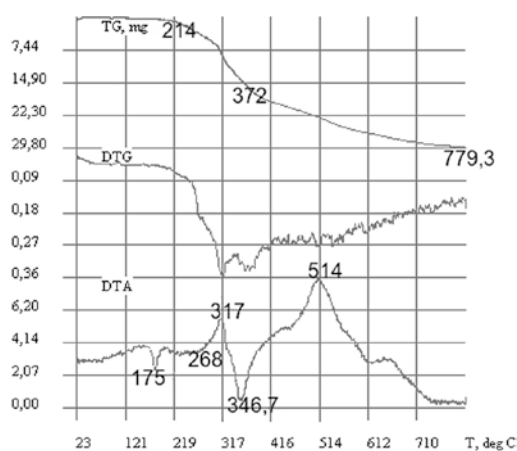


Рис. 6. Результаты термического анализа образца 5

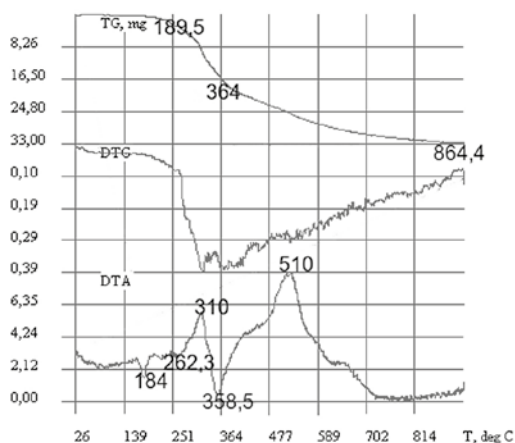


Рис. 4. Результаты термического анализа образца 3

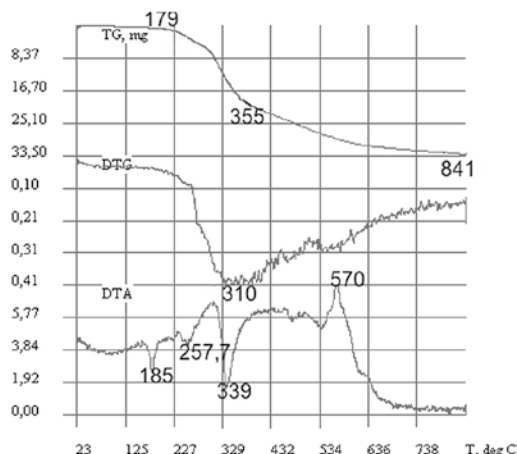


Рис. 7. Результаты термического анализа образца 6

решено провести сравнительный термический анализ и оценку коэффициента вспучивания линейки интумесцентных покрытий, полученных на основе единой водно-дисперсионной вспучивающейся композиции, отличающихся только маркой диоксида титана, входящего в их состав. Характеристики образцов диоксида титана различных марок представлены в *таблице 1*. Наименования торговых марок не приводятся из этических соображений.

Термический анализ (ТА) образцов огнезащитных покрытий проводили на приборе Derivatograph Q-1500D системы J. Paulik, P. Paulik, I. Erdey фирмы

«МОН» (Венгрия) с автоматизированной приставкой для обработки полученных данных. Опыты проводили в окислительной атмосфере воздуха при постоянной скорости нагрева. Навеска образца составляла 50 мг. Тигли платиновые. Скорость нагрева — 10 °С/мин. Вещество сравнения — оксид алюминия.

Коэффициент вспучивания определяли в соответствии с рекомендациями руководства [19].

Результаты испытаний композиций с различными марками диоксида титана представлены на рис. 2–10.

В *таблицах 2 и 3* приведены результаты термогравиметрического анализа (ТГ) и определения

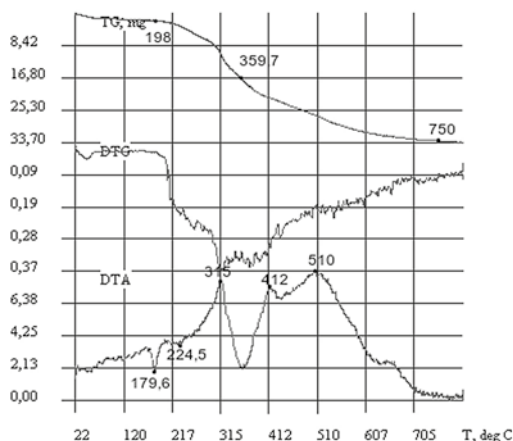


Рис. 8. Результаты термического анализа образца 7

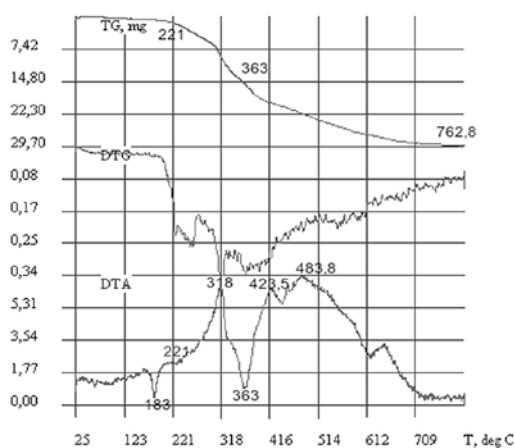


Рис. 9. Результаты термического анализа образца 8

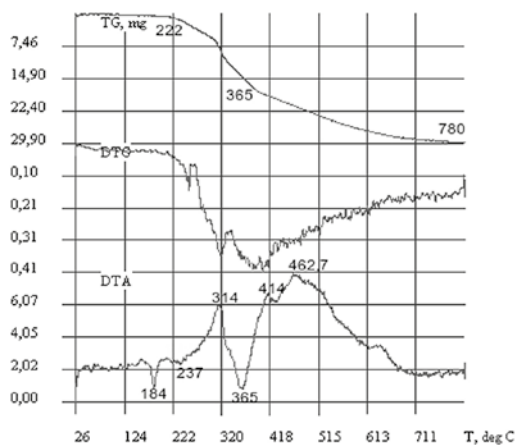


Рис. 10. Результаты термического анализа образца 9

коэффициента вспучивания для образцов с разными марками диоксида титана.

Результаты термического анализа и измерения коэффициента вспучивания подтвердили гипотезу, что марка диоксида титана, а значит, и его кристаллическая форма, и характер поверхностной обработки существенно влияют на процесс термолита интумесцентных композиций: наиболее близки температуры основных стадий термолита (по данным кривых ДТА) у образцов 3, 5 и 7 с одинаковой с химической точки зрения поверхностной обработкой ($Al_2O_3 + ZrO_2 +$ органическая обработка). Однако термостойкость (по

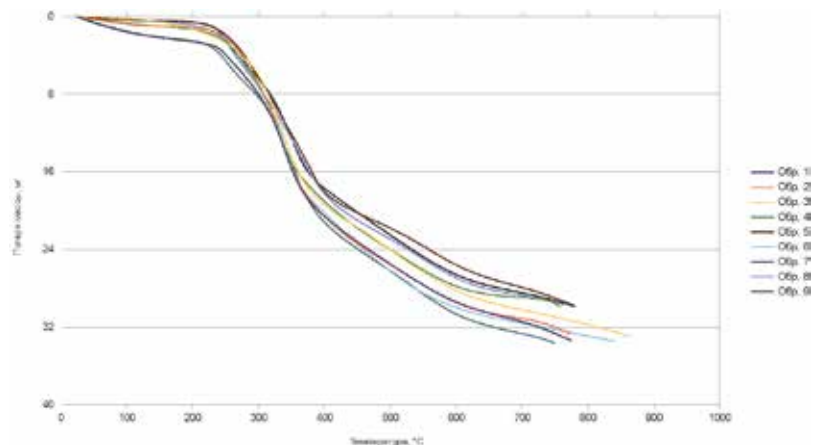


Рис. 11. Кривые термогравиметрического анализа образцов 1–9

данным ТГ) этих образцов совершенно разная: образец 3 продемонстрировал наибольшее значение температуры полной потери массы среди всех образцов, а образец 7 — наименьшее. Образцы 2 и 4 (анатазной модификации) показали средние результаты по термостойкости; у образца 2 наименьшее значение коэффициента вспучивания, а у образца 7 — наименьший зольный остаток. Наибольший зольный остаток был зафиксирован у образцов (4, 5, 8, 9), для которых характерна сравнительно большая маслоемкость, т. е. у образцов с более развитой поверхностью.

ВЫВОДЫ

Результаты исследования не позволяют установить четкую корреляцию между характером поверхностной обработки и исследуемыми свойствами интумесцентного покрытия, что закономерно, поскольку свойства поверхности у всех образцов разные и требуют дополнительного изучения. Однако было установлено, что марка диоксида титана влияет на свойства интумесцентной композиции и протекание физико-химических процессов при ее термолите, и это влияние обусловлено свойствами поверхности образцов TiO_2 . Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что диоксид титан функционирует в интумесцентной системе как каталитически активный агент, предоставляющий свою высокоразвитую поверхность для снижения энергии активации морфологической перестройки пентаэритрита с его последующим превращением в альдегиды, которые затем реагируют с меламином с образованием каркасной полимерно-олигомерной смолы, вспенивающейся и отверждающейся в результате разложения полифосфата аммония.

REFERENCES

1. Zybina O., Varlamov A., Mnacakanov S. *Problemy tekhnologii koksoobrazuyushchih ognenezashchitnyh kompozitsij*. [Problems of technology of char-forming fire-protective compositions], Novosibirsk, CRNS publ., 2010, 50 p.

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, no 4.
3. Nenahov S.A., Pimenova V.P. Fiziko-khimiya vspenivayushchikhsya ognenezashchitnykh pokrytiy na osnove polifosfata ammoniya. Literaturnyy obzor [Physico-chemistry of swelling fire-protective coatings based on ammonium polyphosphate. Review]. *Pozharovzryvbezopasnost'*, 2010, no 8, pp. 11-58 (in Russ.).
4. Nenahov S.A., Pimenova V.P., Nateykina L.I. Vliyaniye napolniteley na strukturu penokoksa na osnove polifosfata ammoniya [Impact of fillers on the structure of a charred layer based on ammonium polyphosphate]. *Pozharovzryvbezopasnost'*, 2009, no 8, pp. 51-58. (in Russ.)
5. Khalilova R.A. Ognenezashchita metallicheskih konstruksiy vspuchivayushchimisya kraskami [Fire protection of metal constructions with swelling paints]. *Neftegazovoye delo*, 2012, Vol. 10, no 1, pp. 78-82 (in Russ.).
6. Mahlai V., Afanasiev S., Tripolicin A. Ognenezashchitnyy sostav vspuchivayushchegosya deystviya [Fire-protective swelling composition]. Patent RF, no 2339671, published on 27.11.2008.
7. Shatalin S., Zybina O., Varlamov A., Mnacakanov S. O svyazuyushchikh v ognenezashchitnykh vspuchivayushchikhsya kompozitsiyakh [On the binders in fire-protective swelling compositions], *Dizayn. Materialy. Tekhnologiya*, 2014, no 4 (34), pp. 37-40 (in Russ.).
8. 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).
9. Pearson G. A.. Fire retardant ureaformaldehyde composition, Patent USA, no 4119598. published on 10.10.1978.
10. 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.
11. Khalturinskij N.A., Krupkin V.G. O mekhanizme deystviya ognenezashchitnykh vspuchivayushchikhsya pokrytiy [The mechanism of formation of fire protective intumescent]. *Pozharovzryvbezopasnost'*, 2011., Vol. 20, no 10, pp. 33-41 (in Russ.).
12. Polyakova V.I., Zybina O.A., Mnacakanov S.S. Funkcional'nyj vklad dioksida titana v termoliticheskij sintez intumescentnykh pokrytij [Functional contribution of titanium dioxide into thermolytic synthesis of intumescent coatings]. *Naukoymkiye tekhnologii funktsional'nykh materialov: materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy. Konferentsia* [International conference "Knowledge-intensive technologies of functional materials"]. Saint-Petersburg, SPbGKIIT Publ, 2015.
13. Zybina O. Yakunina I., Babkin O., Mnacakanov S., Voynolovich E. Spetsificheskiye reaktsii ingrediyyentov v ognenezashchitnykh vspuchivayushchikhsya lakokrasochnykh kompozitsiyakh [Specific reactions of ingredients of fire-protective swelling coatings], *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2014, no 12, pp.30-33 (in Russ.).
14. *Dopolnitel'naya informatsiya o Chemours TiO₂* [An additional information about Chemours TiO₂] available at: https://www.chemours.com/DTT/ru_RU/Coatings/more_about_tipure.html (assessed 16.03.18).
15. *O poverkhnostnoy obrabotke dioksida titana marki DuPont* [On the surface treatment of titanium dioxide DuPont] available at: https://www.chemours.com/DTT/ru_RU/assets/downloads/Surface_coatings.pdf (assessed 16.03.18).
16. Zybina O.A. Varlamov A.V., Chernova N.S., Mnacakanov S.S. O roli i prevrashcheniyakh komponentov ognenezashchitnykh vspuchivayushchikhsya lakokrasochnykh kompozitsiy v protsesse termoliza [About the role and conversions of components of fire-protective compositions in the process of thermolysis]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, Vol. 82, no 4, pp.1445-1449 (in Russ.)