

ЛКМ

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, 48 НОВОСТИ

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

- 9 Лакокрасочные материалы с контролем коррозии
- 24 Состояние и развитие рынка смол для лакокрасочных материалов

БИЗНЕС-КЛАСС

- 12 Это нереально? Это интересно! Кейсы по созданию новых продуктов

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

- 16 Поликарбоксилатные модификаторы поверхности пигментов — Н. А. Захарова, профессор Е. А. Индейкин

СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

- 20 Решения, меняющие рынок эпоксидных материалов
- 26 Изоцианаты марки ATTONATE — Ю. В. Галкина, О. С. Никольская

КОЛЕРОВОЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. КОЛОРИМЕТРИЯ

- 28 Индустриальная колеровочная система CIU

СТАНДАРТИЗАЦИЯ И МЕТРОЛОГИЯ

- 30 Защитные лакокрасочные покрытия для бетонных и железобетонных конструкций — д.т.н., проф. В. Ф. Степанова, С. Е. Соколова, А. Л. Полушкин

НАНОТЕХНОЛОГИИ

- 35 Каталитическое действие углеродных нанодобавок на термоллиз интумесцентных лакокрасочных покрытий — к.т.н., доцент О. А. Зыбина, д.т.н., профессор О. Э. Бабкин, д.т.н., профессор А. Ю. Снегирев

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- 41 Цифровые технологии: Индустрия 4.0 в лакокрасочной промышленности — Д. В. Каверинский, к.х.н. В. С. Каверинский

45 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 48 NEWS

ECONOMICS AND STATISTICS

- 9 Corrosion control coatings
- 24 State and progress of resins market for coatings

BUSINESS CLASS

- 12 Is this unrealistic? It is interesting! Cases for creating new products

PRODUCTS AND RESEARCH

- 16 Polycarboxylate modifiers of pigments surface — Zakharova N. A. , prof. Indeikin E. A.

RAW MATERIALS. INTERMEDIATES AND PRODUCTS

- 20 How legislation is affecting the development of epoxy paints
- 26 Isocyanates of the brand ATTONATE — Galkina Yu. V., Nikol'skaya O. S.

TINTING TECHNOLOGIES. COLORIMETRY

- 28 Industrial tinting system CIU

STANDARDIZATION AND METROLOGY

- 30 Protective paint and varnish coatings for concrete and reinforced concrete structures — Doctor of Technical Sciences, prof. Stepanova V. F., Sokolova S. E., Polushkin A. L.

NANOTECHNOLOGY

- 35 Catalytic effect of carbon nanoparticles on the thermolysis of intumescent coatings — Ph.D., associate professor Zybina O. A., Doctor of Technical Sciences, Professor Babkin O. E., Doctor of Technical Sciences, Professor Snegirev A. Yu.

INFORMATION TECHNOLOGIES

- 41 Digital technologies: Industry 4.0 in the paint and varnish industry — Kaverinsky D. V., Ph.D. Kaverinsky V. S.

45 YOUR NAVIGATOR

POLYCARBOXYLATE MODIFIERS OF PIGMENTS' SURFACE

Zakharova N.A., prof. Indeikin E.A.
 Yaroslavl State Technical University
 150023, Yaroslavl, Moskovsky prospect, 88
 nadezhda.zakharova.yar@mail.ru

Oligomers with a high content of carboxyl groups in the main chain were investigated. The values of hydrophilic-lipophilic balance (HLB) of these oligomers in protonated and salt form are calculated and the possibility of their use as surfactants is shown. The dissociation and hydrolysis constants of studied surfactants were determined by potentiometric method. We determined the cloud point of aqueous solutions of the surface-active substances. It is shown that the synthesized polymers can be used as modifiers of iron oxide pigments. It is established that the carboxyl-containing polymer surfactant chemisorbed on the surface of goethite particles, significantly change its properties, especially twice reducing its oil absorption, which can significantly increase the content of the polymer composite material and more than ten times the accelerate the dispersion process is extremely energy-intensive step of producing pigmented materials. Lightness and hue of pigments have not changed. It follows from the results that carboxyl-containing polymer surfactants, chemisorbed on the surface of the goethite particles, significantly change its properties, primarily by halving its oil capacity, which can significantly increase the filling of the polymer composite material (the critical volume content of the pigment increases from 35.7 to 50%) and by about a quarter to reduce the dispersion resistance. Thus, as a result of the conducted research it is shown that the studied polycarboxylate oligomers can be attributed to anionic surfactants. The possibility of their use as surface modifiers on the example of yellow iron oxide pigment, primarily to improve wettability, leading to a decrease in oil consumption and improve dispersibility.

Keywords: *polymer, hydrophilic-lipophilic balance, dissociation constant, hydrolysis constant, point cloud point, modification*

Ранее была показана [1, 2] целесообразность использования карбоксилсодержащих соединений, необратимо сорбирующихся на поверхностях частиц ряда пигментов, для их модифицирования.

Для повышения универсальности, прежде всего, меньшей зависимости поверхностной активности и адсорбционной способности от кислотности или основности среды и кислотно-основных свойств поверхности частиц пигмента нами синтезированы олигомеры [3], имеющие в составе, кроме анионных фрагментов (карбоксильные группы), полярные неионогенные (простые эфирные и гидроксильные). В качестве неионогенных гидрофильных фрагментов в составе сополимеров мы использовали полиэтиленгликоли с различной молекулярной массой или их сочетание. Это позволило получить образцы с различной суммарной молекулярной массой полиэтиленоксидных фрагментов в составе молекул.

Одним из важнейших показателей, определяющих свойства и применение органических модификаторов является гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). В табл. 1 приведены расчетные значения ГЛБ по Гриффину–Девису до и после нейтрализации.

Таблица 1. Расчетные значения гидрофильно-липофильного баланса по Гриффину–Девису в протонированной (ПФ) и солевой (СФ) форме

Состав олигомера	Среднее число этиленоксидных звеньев в молекуле полиэтиленгликолевого эфира глицидилметакрилата	ГЛБ ПФ	ГЛБ СФ
ПКПав-400	9	12,6	29,6
ПКПав-400:600 [1:1]	11	13,1	30,1
ПКПав-600	14	13,6	30,6
ПКПав-600:1500 [2:1]	20	15,1	33,1
ПКПав-600:1500 [1:1]	24	16,0	33,1
ПКПав-1500	34	18,4	35,4

Как следует из результатов, приведенных в табл. 1, высокое значение ГЛБ в протонированной форме обеспечивается наличием неионогенных фрагментов в составе молекул.

В водных растворах при условии кислотного

гидролиза карбоксильных групп важным показателем, кроме ГЛБ, определяющим способность поверхностно-активных веществ (ПАВ) хемосорбироваться на поверхности оксидных пигментов, является константа диссоциации и связанная с ней константа гидролиза. Зависимость константы диссоциации от среднего числа этиленоксидных звеньев в молекулах олигомеров приведена в *табл. 2*.

Таблица 2. Зависимость константы диссоциации от числа этиленоксидных звеньев

Среднее число этиленоксидных звеньев в молекуле полиэтиленгликолевого эфира глицидилметакрилата	pKa
9	6
11	5,6
14	5,0
20	5,02
24	6,72
34	6,75

Как следует из *табл. 2*, сольватация (гидратация) гидрофильных неионогенных групп до определенного предела повышает степень диссоциации карбоксильных групп в олигомере (примерно до 20) при большем их содержании, по всей вероятности, из-за пространственных затруднений степень диссоциации резко падает и в исследуемом диапазоне (до 34 звеньев) остается постоянной. Естественно, следует ожидать симбатной зависимости адсорбции на поверхности раздела фаз от константы диссоциации из водных растворов таких олигомеров.

Для установления количества ПАВ, необходимо для модификации поверхности пигментов и наполнителей, использования их в качестве диспергаторов и стабилизаторов дисперсных систем важной характеристикой является их молекулярная площадка (адсорбционная посадочная площадка). В зависимости от величин поверхностей раздела дисперсных систем и удельных поверхностей модифицируемых твердых дисперсных материалов с учетом величин молекулярных площадок может быть вычислено количество модификатора для формирования мономолекулярного адсорбционного слоя. С учетом правила Ла Мэра определяется технологически необходимое количество модификатора [4]. Для этой цели были определены изотермы поверхностного натяжения, аппроксимированные нами по уравнению Шишковского, на основании которых, используя уравнение Гиббса, построены изотермы адсорбции. Исходя из изотерм поверхностного натяжения были получены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) как для поликарбоксилатных ПАВ в протонированной форме, так и для ПАВ после нейтрализации. Как и следовало ожидать, нейтрализация, приводящая к росту ГЛБ, естественно, приводит

и к росту ККМ. В *табл. 3* приведены значения критической концентрации мицеллообразования от состава сополимеров до и после нейтрализации.

Таблица 3. Зависимость критической концентрации мицеллообразования от состава сополимеров

Состав олигомера	Критическая концентрация мицеллообразования, г/л	
	до нейтрализации	после нейтрализации
ПКПав-400	–	0,92
ПКПав-400:600 [1:1]	0,04	1,14
ПКПав-600	1,03	2,34
ПКПав-600:1500 [2:1]	1,17	6,30
ПКПав-600:1500 [1:1]	1,90	7,50
ПКПав-1500	4,60	9,00

В *табл. 4* приведены значения молекулярных площадок для синтезированных олигомеров.

Таблица 4. Молекулярная площадка поверхностно-активных веществ

Состав олигомера	pH	S ₀ , нм ²
ПКПав-400	8,88	3,4
ПКПав-400:600 [1:1]	3,83	1,6
	8,79	4,6
ПКПав-600	3,88	2,3
	8,14	3,7
ПКПав-600:1500 [2:1]	3,87	2,3
	7,87	6,2
ПКПав-600:1500 [1:1]	3,97	2,3
	7,78	4,9
ПКПав-1500	4,18	3,1
	8,36	5,5

Из *табл. 4* следует, что при нейтрализации молекулярная площадка увеличивается с ростом количества этиленоксидных звеньев в молекуле ПАВ. Нейтрализация изучаемых ПАВ, приводящая к их ионизации, вызывает увеличение молекулярных площадок практически вдвое. У полимера, синтезированного на основе ПЭГ-600, наименьшая разница молекулярных площадок в нейтральном и протонированном виде. Из этого следует их минимальная зависимость от кислотности среды, в которой могут быть использованы такие модификаторы.

Важным показателем ПАВ, определяющим условия их использования, является температура помутнения. На *рис. 1* и *2* показаны зависимости температуры помутнения от среднего числа этиленоксидных звеньев. Зависимости получены по результатам четырех измерений с абсолютной погрешностью примерно ±0,5 °С.

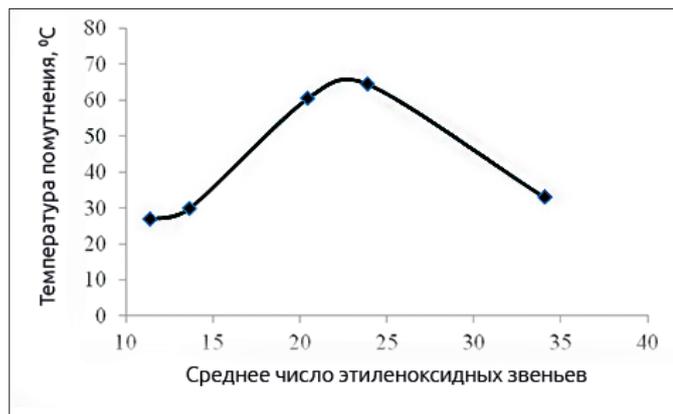


Рис. 1. Зависимость температуры помутнения растворов поверхностно-активных веществ от среднего числа этиленоксидных звеньев

Обращает внимание практически полная антибатность зависимости температуры помутнения и рКа от среднего числа эпоксидных звеньев в молекулах олигомеров.

На рис. 2 приведена зависимость температуры помутнения от среднего числа этиленоксидных звеньев после нейтрализации раствором гидроксида калия.



Рис. 2. Зависимость температуры помутнения растворов поверхностно-активных веществ от среднего числа этиленоксидных звеньев после нейтрализации

В общую зависимость не укладывается значение температуры помутнения для полимера на основе ПЭГ-1500 — 95°C (число этиленоксидных звеньев в молекуле полиэтиленгликолевого эфира глицидилметакрилата составляет 34). По всей вероятности, это связано с тем, что в этом случае свойства ПАВ в большей степени определяются вкладом неионогенных этиленоксидных, а не вкладом карбоксильных групп. Таким образом, температура помутнения для этого случая выше, что соответствует неионогенным ПАВ, для которых температура помутнения может быть в пределах 60–100°C. Олигомер, синтезированный на основе ПЭГ-400, имеет самое низкое значение ГЛБ, поэтому температура помутнения значительно ниже.

Одной из областей применения олигомеров с большим содержанием реакционноспособных карбоксильных групп является использование их для поверхностной модификации пигментов и наполнителей. Мы провели экспериментальную оценку возможности их

применения для модификации железооксидных пигментов, которые являются одними из наиболее много-тоннажных хроматических пигментов.

Независимо от стадии производства и состава железооксидных пигментов химические свойства поверхности его частиц определяются адсорбцией ионов на последней, «мокрой», стадии производства в соответствии с правилом Фаянса–Пескова–Панета [5]. В соответствии с этим правилом, можно ожидать наличия на поверхности частиц железооксидных пигментов ионов или координационно ненасыщенных атомов железа в поверхностных слоях кристаллической решетки, способных хемосорбционно взаимодействовать с карбоксильными группами олигомера [6].

Большая часть исследований была проведена ранее [6] для гематита, значительно менее реакционноспособного соединения по сравнению с гетитом. Большинство закономерностей, установленных для гематита вполне обоснованно применимы и для гетита. С целью оценки модифицирующего действия синтезированных олигомеров для гетита в качестве объекта модифицирования мы использовали синтезированный нами аммиачным методом [7] желтый железооксидный пигмент и пигмент производства ООО «Ярославский пигмент», снятый в виде водной пасты с барабанного вакуум-фильтра перед сушкой. Использование водной пасты пигмента обусловлено тем, что, с точки зрения технологии, нет смысла модифицировать пигмент, подвергнутый термической обработке после синтеза и фильтрации.

Модификацию желтого железооксидного пигмента проводили в водной дисперсии пигмента после промывки репульпацией. Количество модификатора составляло 1% от массы пигмента. Сушку модифицированного пигмента после фильтрации проводили при 105 °C.

В табл. 5 показано влияние модифицирования на пигментные свойства желтого железооксидного пигмента.

Из приведенных результатов следует, что карбоксилсодержащие полимерные ПАВ, хемосорбируясь на поверхности частиц гетита, значительно изменяют его свойства, прежде всего вдвое снижая его маслосъемность, что позволяет значительно повысить наполнение полимерного композиционного материала (критическое объемное содержание пигмента повышается с 35,7 до 50%) и примерно на четверть снизить сопротивление диспергированию. Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что исследуемые поликарбоксилатные олигомеры можно отнести к анионоактивным ПАВ.

Таблица 5. Свойства железооксидных пигментов

Показатель	Модифицированный ЖЖОП	Немодифицированный ЖЖОП
Содержание железа, %	76,04	77,44

Маслоемкость, г/100 г	21,5	40,0
Цветовой тон, нм	580	578
Светлота L*	65,8	67,0
Чистота цвета С	75	38
Сопротивление диспергированию в среде алкидного олигомера, мин	1,0	1,3

Установлена возможность их применения в качестве модификаторов поверхности на примере желтого железоксидного пигмента, прежде всего для улучшения смачиваемости, приводящей к снижению маслоемкости и улучшению диспергируемости.

В экспериментальной работе принимала участие студентка А.О. Мороховец. 🔥

7. Gorlovskiy I.A., Indeikin E.A., Tolmachev I. A. *Laboratory praktikum po pigmentam i pigmentirovannym lakokrasochnym materialam* [Laboratory workshop on pigments and pigmented paints] Leningrad, Khimia publ., 1990, 240 p.

REFERENCES

1. Indeikin E.A., Kubayeva G.N. K voprosu o khimicheskom modifitsirovani tsinkovogo krona. [About the chemical modification of zinc chromates. Chemistry and chemical technology. Synthesis and investigations of film-forming substances and pigments]. *Trudy Yaroslavskego gosudarstvennogo universiteta* [Proceedings of Yaroslavl State University], 1973, pp. 53-57. (in Russ.)
2. Indeikin E.A. Modificirovanie i metody issledovaniya poverhnosti magnitnykh poroshkov [Modification and study methods of surface of the magnetic powders]. *Tezisy Tre't'yey Respublikanskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Perspektivy razvitiya tekhniki magnitnoy zapisi i tekhnologii proizvodstva magnitnykh nositeley"* [Proc. 3th Rep. scientific and technical conf. "Prospects of development of magnetic recording technology and production technology of magnetic carriers"]. Shostka, 1987, pp. 108 – 109. (in Russ.)
3. Zakharova N.A., Indeikin E.A. Sintez i svoystva karboksilsoderzhashchih poverhnostno-aktivnykh veshchestv [Synthesis and properties of carboxyl-containing surfactants]. *Trudy Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii "Polifunktional'nyye khimicheskiye materialy i tekhnologii"*. [Proc. Int. scientific conf. "Multifunctional chemical materials and technologies"]. Tomsk, 2015, Vol. 2, pp. 90 – 92. (in Russ.)
4. Indeikin E.A., Leibzon L. N., Tolmachev I. A. *Pigmentirovaniye lakokrasochnykh materialov* [Pigmenting of coatings]. Leningrad, Khimia publ., 1986, 160 p.
5. Ivanova M. I., Indeikin E.A., Yakunina G. V. O balanse kislотно-osnovnykh centrov na poverhnosti α-oksидov i α-gidroksидov zheleza [On the balance of acid-base centers on the surface of the α-oxides and α-hydroxides of iron]. No. 1276hp-D82. *Index VINITI*, 1983, No. 3. (In Russian, unpublished)
6. Vyakhireva N. N., Indeikin E.A. Modificirovanie getita i gematita v processe sinteza [Modification of goethite and hematite in the synthesis process]. *Aktual'nyye problemy khimii, khimicheskoy tekhnologii i khimicheskogo obrazovaniya. I regional'naya mezhvuzovskaya konferentsiya* [Actual problems of chemistry, chemical technology and chemical education. Proc. Gov. University Conf.]. Ivanovo, 1996, pp. 99 - 100. (in Russ.)

CATALYTIC EFFECT OF CARBON NANOPARTICLES ON THE THERMOLYSIS OF INTUMESCENT COATINGS

Ph.D., associate professor Zybina O. A.¹, Doctor of Technical Sciences, Professor Babkin O. E.², Doctor of Technical Sciences, Professor Snegirev A. Yu.³

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Fire Safety Department, 9 Polytechnicheskaya st., St.Petersburg, 195251, Russia

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

³Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Department of Fluid Dynamics Combustion and Heat Transfer, 29 Polytechnicheskaya st., St.Petersburg, 195251, Russia

Intumescent paints are designed to produce fireproof reactive coatings which swell or expand under the influence of fire with generation of coke cellular material layer which decreases heat and mass transfer to the protected surface. The article deals with some of results of the work connected to a modification of swelling fireproof coating by carbon framework structures (CFS). It is shown that carbon nano-additives (fullerenes, nanotubes, endofullerenes, graphene) provide better fire protective behavior of the intumescent coating, which is explained by their influence on the formation of the intumescent layer structure which is more resistant to the influence occurring during the fire. It is shown the addition of carbon nanoparticles to the composition improves swelling mechanical, thermal-acid stability, fire-resistance, etc. It was established that the carbon nano-additives exhibit catalytic activity at the initial stage of the thermolytic synthesis of coke cellular material layer at 170-240 °C by the method of microcalorimetry. It is found that CFS are the most promising structuring and reinforcing agents, the introduction of which in the composition contributes to the fire-retardant performance of intumescent coatings. Graphene carbon structures, which include thermally expanded graphite, if we consider it as a multilayer graphene, also exhibit catalytic activity in the process of thermolytic synthesis of a heat-insulating intumescent layer. The catalytic action is due to the combination of properties characteristic of carbon anosized bodies: dimensional and surface thermal emission and concentration effects

Keywords: *fire protection, intumescent coating, flame retardants, nano-fillers, nanocomposites, carbon framework structures, fullerenes, nanotubes, endofullerenes, graphene.*

Строительные элементы зданий и сооружений, отвечающие за геометрическую неизменяемость и устойчивость при пожаре, зачастую изначально не обладают необходимой огнестойкостью. Один из широко применяемых в строительной практике способов обеспечения требуемой огнестойкости — создание на поверхности защищаемых конструкций интумесцентного покрытия, которое под действием высоких температур образует пенококсовый теплоизолирующий экран, предотвращающий преждевременный нагрев с последующим разрушением защищаемых элементов. Очевидно, что огнезащитные пенококсовые слои лишены практического смысла, если они не смогут сохраниться на поверхности строительной конструкции и обрушатся раньше заданного времени в результате стремительной термоокислительной деструкции и ударных воздействий турбулентных потоков горячих газов. Особенно актуальна проблема сохранности интумесцентных покрытий в случае защиты от нагревания металлических конструкций, поскольку исходя из любой известной теории адгезии нагретые до определенных температур стальные сплавы не способны сохранять

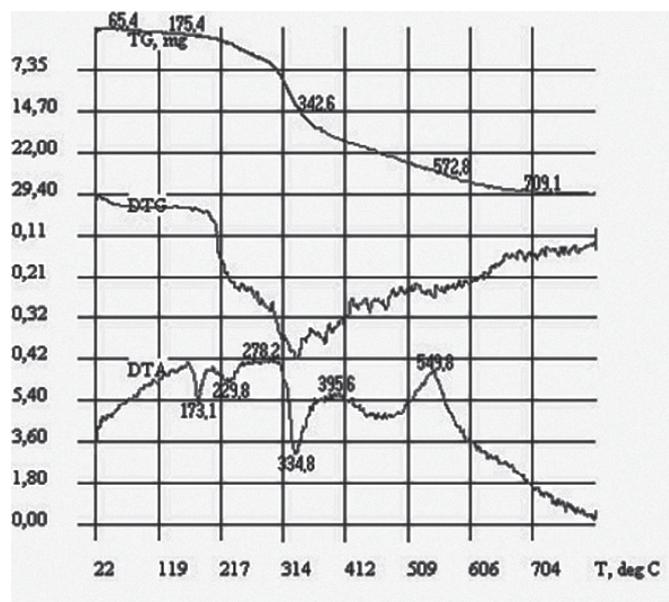
характерные для них исходные физико-химические свойства, изначально проявление которых определяет адгезию огнезащитного покрытия. Таким образом, огнезащитному коксовому слою необходимо придать достаточную устойчивость к термоокислительной деструкции и действию воздушно-газовых потоков, возникающих при пожаре, а также адгезию к нагретой поверхности защищаемого материала. Решению этой задачи может способствовать введение в матрицу пенококсов различных дисперсных или волокнистых наполнителей, которые позволяют улучшить деформационно-прочностные, адгезионные и теплоизоляционные характеристики интумесцентного слоя [1–5]. Также с целью увеличения эксплуатационного ресурса интумесцентных покрытий в последние годы широко применяются различные наноразмерные добавки: наноглины, наносиликаты, нанорутил, полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны, оксиды металлов и редкоземельных элементов, углеродные каркасные структуры (УКС) [6–26]. Отдельные разновидности УКС (тубулены, фуллерены) характеризуются высокой степенью анизотропии и прочностными характеристиками,

превосходя по этим показателям другие виды дисперсных и волокнистых наполнителей. В качестве перспективных наполнителей огнезащитных вспучивающихся композиций нами ранее были рассмотрены углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены и железосодержащие эндофуллерены [23–25]. Наши исследования показали, что введение нанодобавок в состав огнезащитной композиции способствует повышению устойчивости материала к механическим и физическим воздействиям по сравнению с аналогичными материалами, не содержащими УКС. Так, при добавлении в состав огнезащитного материала сажи, содержащей около 7% смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} , наблюдается увеличение кратности образуемого кокса и его сохранности — повышение устойчивости к обрушению с защищаемой поверхности при обратном ударе. Также возрастают твердость, светостойкость, значения усилия отрыва исходного покрытия от металлической подложки при оценке адгезии последнего по сравнению с контрольным образцом. Максимальное увеличение коэффициента вспучивания и адгезионно-когезионных показателей пенококса наблюдается при содержании смесевой сажи фуллеренов в огнезащитной коксообразующей композиции 0,6–0,9% по массе. При увеличении содержания УКС в композиции до 2% значительных улучшений не наблюдалось; при большем содержании значения приведенных показателей снижались [2, 23]. Аналогичная картина, но только для различных концентрационных диапазонов, наблюдалась при добавлении в огнезащитную композицию однослойных нанотрубок и эндофуллеренов. При применении углеродных трубок все указанные выше показатели огнезащитных вспучивающихся покрытий (ОВП) оказались несколько лучше, чем в случае использования фуллеренов и их производных [23–25].

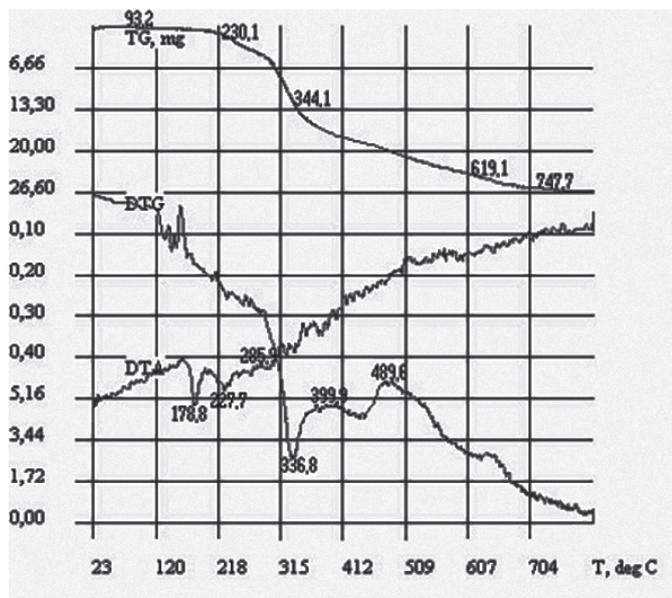
Влияние УКС на протекание процесса термолитиза подтверждается результатами комплексного термического анализа (ТА) огнезащитных вспучивающихся композиций. Рассмотрим результаты термоаналитического исследования композиций, состоящих из меламина, пентаэритрита, полифосфата аммония и связующего на основе сополимера винилацетата, модифицированные раствором эндометаллофуллера железа $Fe@C_{60}$ в диметилформамиде (ДМФА) с содержанием 0,01% и сажей, обогащенной фуллеренами C_{60} – C_{70} , в количествах 0,9 и 1,5% по сравнению с контрольным образцом (рис. 1–2). Исследование включало термогравиметрический (ТГ), дифференциально-термогравиметрический (ДТГ) и дифференциально-термический анализы (ДТА). Термический анализ проводили в окислительной атмосфере воздуха, навески образцов составляли 50 мг (погрешность взвешивания $\pm 0,1$ мг). Температуру измеряли термопарой платина–платинородий (ПП-1) с погрешностью ± 2 °С в интервале температур от 20 до 800 °С. Скорость нагрева составляла 20 °С/мин. Вещество сравнения — Al_2O_3 .

Эндотермические эффекты, наблюдаемые на всех

кривых ДТА (рис. 1–2), на начальной стадии термолитиза интумесцентной композиции, в диапазоне температур 170–270 °С, связаны с термоокислительной деструкцией пленкообразователя, перестройкой и дегидратацией пентаэритрита. Экзотермический пик в области температур от 270 до 300 °С связан с синтезом каркасной полимерно-олигомерной структуры пенококса. Эндозффект в области 300–450 °С связан с деструкцией полифосфата аммония и образованием пространственной структуры пенококса, на эту же область температур приходится половина потери массы образца, что свидетельствует об интенсивном газовыделении, происходящем при вспучивании каркасной смолы. Карбонизация представлена эндотермическим пиком в диапазоне температур 400–550 °С. Наблюдаемые экзотермические эффекты в высокотемпературной области (>480 °С) могут быть связаны с образованием конденсированных структур и процессами окисления. Наличие УКС в составе композиции изменяет структуру эндозффектов в диапазоне температур 170–300 °С, смещая отдельные пики, характеризующие начало деструкции, в область более высоких температур. Экзоэффекты, характеризующие окончание процесса, наоборот, сдвигаются в область более низких температур. В образцах, содержащих обогащенную сажу, появляются дополнительные экзотермические пики в температурной области 620–680 °С, не наблюдающиеся у контрольного образца и образца, содержащего $Fe@C_{60}$. В присутствии УКС разложение идет более интенсивно, но при этом, как следует из вида кривых ТГ, нанодобавки увеличивают индукционный период разложения, при этом возрастает термостойкость всех образцов и на 4–6% по сравнению с контрольным образцом увеличивается коксовый остаток.



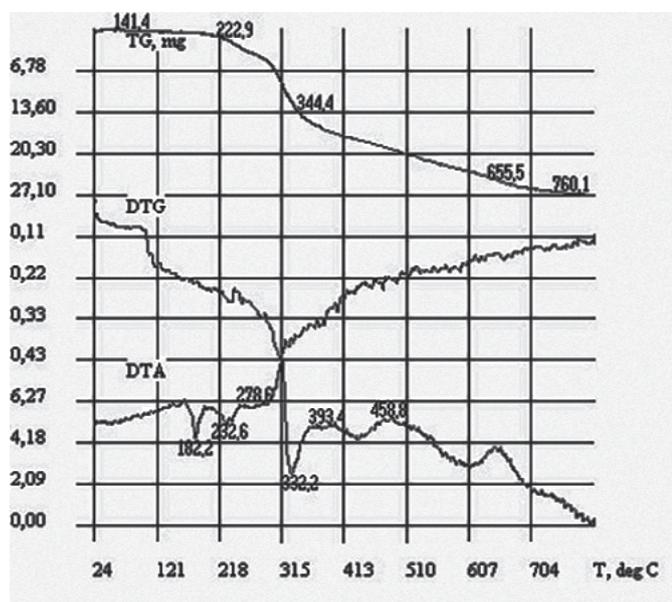
а)



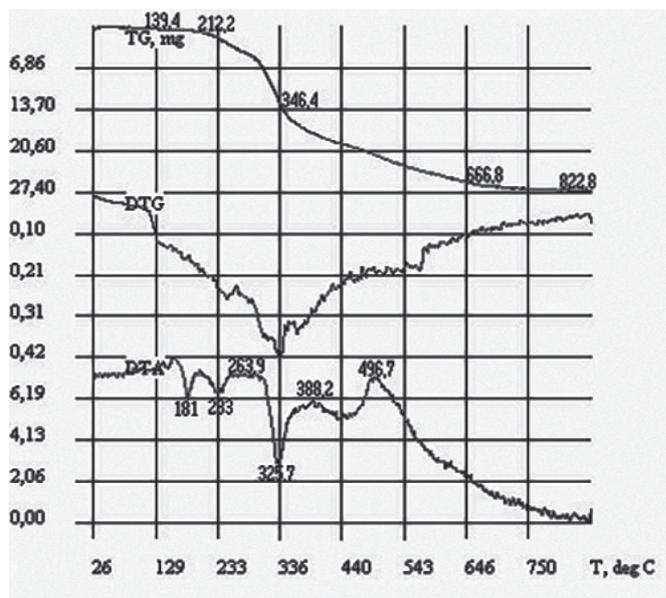
б)

Рис. 1. Результаты термического анализа: а) контрольного образца огнезащитной композиции; б) огнезащитной композиции, содержащей 0,9% сажи, обогащенной фуллеренами

Методами термического анализа и теплофизических испытаний было установлено, что в присутствии УКС формируется интумесцентный слой, способный дольше сопротивляться термоокислительной деградации [23]. Время выгорания увеличивается, как нам представляется, в связи с образованием более плотной и однородной структуры пенококса. Это происходит в результате явления адсорбции на высокопористой поверхности кластерных структур олигополимерных молекул коксообразующих смол. В результате увеличиваются степень сшитости полимера и, как следствие, молекулярная масса карбонизированного интумесцентного слоя.



а)



б)

Рис. 2. Результаты термического анализа огнезащитной композиции, содержащей: а) 1,5% сажи, обогащенной фуллереном; б) 0,01% Fe@C₆₀

Известно, что сегодня производство углеродных наноструктур является трудо- и энергоемким, а следовательно, дорогостоящим. Их применение в интумесцентных покрытиях приводит к существенному увеличению себестоимости, поэтому целесообразно исследовать возможность их замены на более доступные с коммерческой точки зрения графеновые структуры, к которым с определенной натяжкой можно отнести интеркалированный (ИК) и терморасширенный графиты, если рассматривать их как многослойные графены [22].

Для уточнения характера влияния УКС дополнительно провели микрокалориметрический анализ огнезащитных композиций, модифицированных коммерчески доступными углеродными нанодобавками, в сравнении с образцом, модифицированным нанотрубками. В композицию представленной на рынке сертифицированной водно-дисперсионной огнезащитной краски вспучивающегося типа «ОСМ-1 ГЕФЕСТ» ввели в количестве 0,9% следующие УКС: однослойные УНТ (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов), терморасширенный при 600 °С и измельченный интеркалированный графит марки МЕТОПАС EG 803-95(99), графеновые структуры торговой марки SHS-Gr (ООО «ФАКТОРИЯ-ЛС», Санкт-Петербург), которые получают карбонизацией крахмала SHS-Gr_L и лигнина SHS-Gr_L. Структуры SHS-Gr по своему строению аналогичны многослойному графену, получаемому пилингом графита по общеизвестным методикам. Характеристика образцов графена приведена в таблице. Данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии марки SHS-Gr_S приведены на рис. 3.

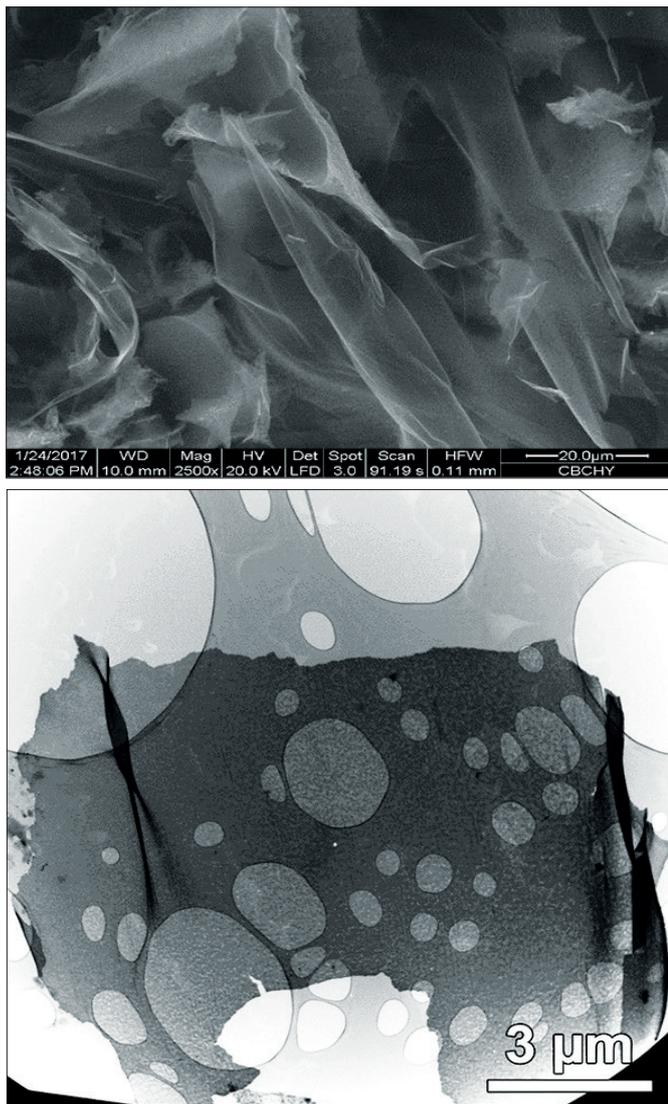


Рис. 3. Сканирующая (а) и просвечивающая (б) электронная микроскопия порошка SHS-Gr_S

Характеристики графеновых структур

Параметр	SHS-Gr_L	SHS-Gr_S
Число графеновых слоев	2–5	2–3
Примеси, %	<1	<1
Площадь поверхности, м ² /г	200	>500

На рис. 4 (а–г) приведены сравнительные результаты микрокалориметрического исследования образцов огнезащитных композиций в виде графических зависимостей мощности тепловыделения при окислении летучих продуктов от температуры в камере сгорания; красная кривая соответствует исходному составу, а черная — составу, модифицированному определенной нанодобавкой.

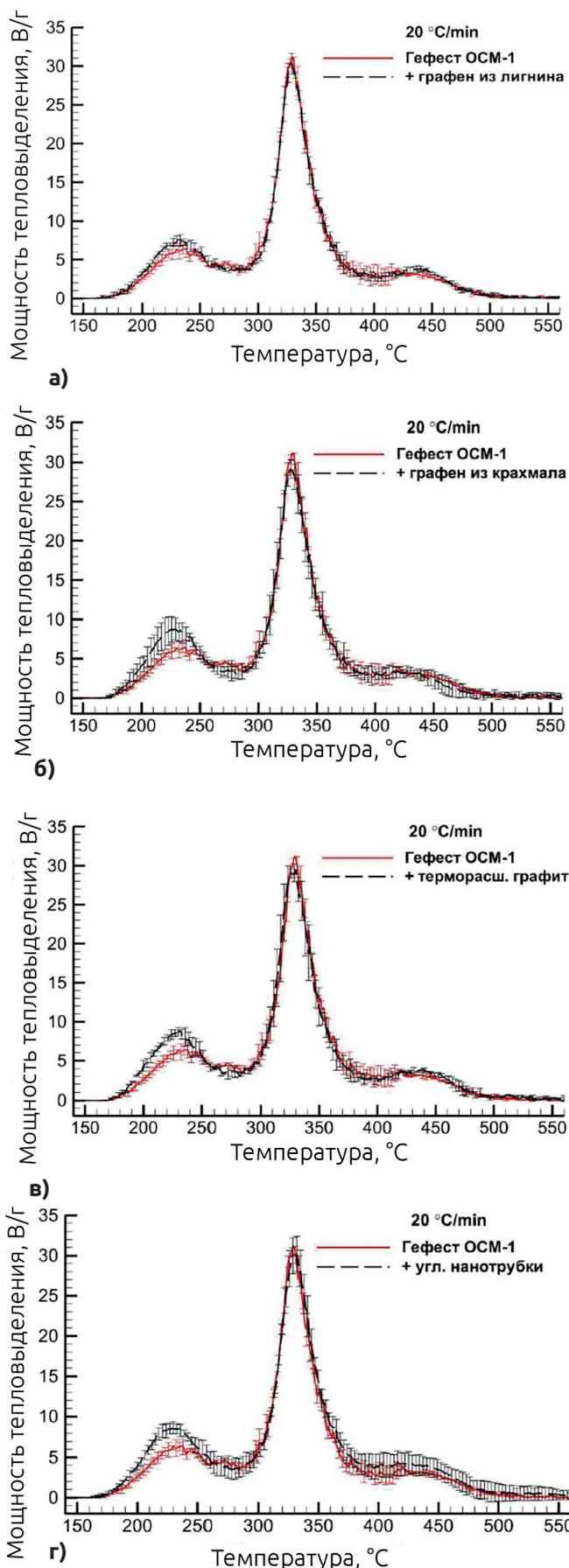


Рис. 4. Результаты микрокалориметрии огнезащитных красок, модифицированных: а) графеном SHS-Gr_L; б) графеном SHS-Gr_S; в) терморасширенным графитом; д) углеродными нанотрубками в сравнении с контрольным образцом

Результаты микрокалориметрии показывают, что у всех образцов, содержащих УКС, характер пиролиза меняется на начальной стадии. При этом наблюдается увеличение максимума кривых в диапазоне температур разложения полимерного связующего и морфологической перестройки пентаэритрита (170–240 °С), а также их смещение на несколько градусов в область более низких температур, увеличение тепловыделения связано с увеличением выхода низкомолекулярных горючих соединений. В присутствии углеродных структур пропадает относительно небольшой пик в районе 265 °С. На данную температуру приходится окончательное разложение пентаэритрита, по всей видимости, в присутствии добавок наноуглерода пентаэритрит полностью разлагается на альдегиды при более низких температурах, чем и объясняется увеличение выхода горючих соединений, а следовательно, и первого максимума. В наименьшей степени данный эффект проявлен для образца, модифицированного графеном, полученным из лигнина. На дальнейший характер протекания пиролиза в процессе микрокалориметрии УКС практически не влияют.

Исследования показали, что введение углеродных каркасных структур в интумесцентную композицию даже в малых количествах повышает выход кокса и его эксплуатационные характеристики, что вполне соотносится с существующими представлениями о катализе. Каталитический характер действия УКС на термолитический синтез ПК представляется достаточно вероятным при характерной для нанотел высокой удельной поверхности и относительной химической инертности. Каталитический эффект углеродных нанотел, очевидно, связан с двумя важнейшими факторами. Первый характеризует зависимость энергетических параметров наночастиц от их размера, второй связан со структурными особенностями: различной кривизной поверхности УКС, наличием дефектов и пр.

Поверхностное влияние нанодобавок заключается в том, что доступная для взаимодействия поверхность этих структур может превышать 1000 м²/г и на порядки превышать таковую в сплошных твердых телах, улучшая условия для гетерофазных и каталитических реакций (скорость которых возрастает за счет уменьшения энергии активации), увеличивая сорбционную емкость. Однако приведенное объяснение не исчерпывает причины увеличения эффективности огнезащитных материалов. Строение поверхности нанотел представлено чередованием π - и σ -связей, где большое количество подвижных π -электронов, регулярных и доступных для контакта с агентами протекающих реакций, оказывает каталитическое воздействие на их протекание. Кроме того, относительное большое число атомов и функциональных групп, находящихся на поверхности УКС с высокой кривизной, может радикально изменять как свойства самого материала, так и свойства атомов и молекул, адсорбированных их поверхностью.

Направление химических реакций в этом случае смещается в сторону синтеза каркасных смол, что подтверждается увеличением выхода пенококса в интумесцентном процессе и данными пиролитической газовой хроматографии зарубежных исследователей, полагающими, что в присутствии нанотрубок выделение легколетучих горючих органических соединений уменьшается [26].

Помимо собственного размера, в механизме каталитического действия УКС следует принимать во внимание еще один размерный фактор — расстояния между наночастицами. Данный фактор способен объяснить снижение каталитической активности УКС при увеличении их содержания в интумесцентной композиции.

Однако следует отметить, что чистые фуллерены, эндофуллерены и нанотрубки имеют довольно высокую стоимость и производятся в сравнительно малых количествах. Цена 1 г фуллеренов C₆₀ варьирует от 500 до 650 руб. при заказе 500 г продукта. Поэтому в качестве добавки к интумесцентным композициям целесообразно применять сажу, которая является побочным продуктом синтеза фуллеренов и нанотрубок; соответственно ее цена сравнительно невысока, а содержание различных углеродных наноструктур в ней относительно велико. В зависимости от чистоты и содержания в ней тех или иных углеродных структур цена 1 г обогащенной УКС сажи колеблется от 20 до 50 руб. Средняя стоимость графена соизмерима со стоимостью сажи. Самыми дешевыми и доступными являются интеркалированный и терморасширенный графиты.

ВЫВОДЫ

С целью увеличения эксплуатационного ресурса ОВП было изучено влияние углеродных наполнителей на интумесцентный процесс. Показано, что УКС — наиболее перспективные структурирующие и армирующие агенты, введение которых в состав композиции способствует повышению огнезащитных показателей интумесцентных покрытий. Графеновые углеродные структуры, к которым можно отнести и терморасширенный графит, если рассматривать его как многослойный графен, также проявляют каталитическую активность в процессе термолитического синтеза теплоизолирующего интумесцентного слоя. Каталитическое действие обуславливается комплексом свойств, характерных для углеродных нанотел: размерными и поверхностными, термоэмиссионными и концентрационными эффектами. ♦

REFERENCES

1. 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]. *Pozharovzryvobezopasnost'*, 2009, no 8, pp. 51-58. (in Russ.)
2. Zybina O., Varlamov A., Mnacakanov S. *Problemy tekhnologii koksoobrazuyushchih ognезashchitnykh kompozitsiy*. [Problems of technology of char-forming fire-protective compositions], Novosibirsk, CRNS publ., 2010, 50 p.

3. Zybina O., Yakunina I., Babkin O., Mnacakanov S., Voynolovich E. Spetsificheskiye reaktsii ingrediventov v ogneshchitnykh 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.).
4. Osipov, I.A., Zybina, O.A. Razrabotka ogneshchitnoy germetiziruyushchey kompozitsii dlya zadelki deformatsionnykh shvov stroitel'nykh konstruktsiy [Increase in fire resistance of building expansion joints via intumescent sealant composition]. *Civil Engineering Magazine*, 2014, No 8 (52), pp. 20-24. (in Russ.)
5. Lebedev V., Sedov V., Ustinov A., Orlova D. [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.)
6. Gilman J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 1999, No 15, pp. 31-49.
7. Morgan A.B. and Wilkie C.A. *Flame retardant polymer nanocomposites*. Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, 2007.
8. Wang Z, Han E and Ke W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flameretardant coating. *Prog. Org. Coat.* 2005. No 53, pp. 29-37.
9. Wang Z, Han E and Ke W. Study of humid tropical resistance and fire resistance of flame retardant nanocoatings used in steel structures. *Can Metall Quart.* 2006, No 45, pp. 485-492.
10. Wang Z, Han E and Ke W. Effect of nanoparticles on the improvement in fire-resistant and anti-ageing properties of flame-retardant coating. *Surf. Coat. Tech.* 2006. Vol. 200, pp. 5706-5716.
11. Wang Z, Han E, Liu F, et al. Thermal behavior of nano-TiO₂ in fire resistant coating. *J. Mater. Sci. Technol.* 2007, Vol. 23, pp. 547-550.
12. Wang Z, Han E, Liu F, et al. Fire and corrosion resistances of intumescent nano-coating containing nano-SiO₂ in salt spray condition. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26, pp. 75-81.
13. Han Z, Fina A and Malucelli G. Thermal shielding performances of nano-structured intumescent coatings containing organo-modified layered double hydroxides. *Prog. Org. Coat.* 2015. Vol. 78, pp. 504-510.
14. Wang Z, Han E and Ke W. Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO₂ on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating. *Polym. Degrad. Stabil.* 2006. Vol. 9, pp. 1937-1947.
15. Pereyra A.M., Canosa G and Giudice C.A. Nanostructured protective coating systems, fireproof and environmentally friendly, suitable for the protection of metallic substrates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. Vol. 49, pp. 2740-2746.
16. Dong Y and Wang G. Influence of nano-boron nitride on fire protection of waterborne fire-resistive coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 2014, Vol. 11, pp. 265-272.
17. Dong Y, Wang G and Su Q. Influence of nano-boron nitride on aging property of waterborne fire-resistive coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 2014. Vol. 11, pp. 805-815.
18. Beheshti A and Heris S.Z. Experimental investigation and characterization of an efficient nanopowder-based flame retardant coating for atmospheric-metallic substrates. *Powder Technol.* 2015. Vol. 269, pp. 22-29.
19. Ullah S and Ahmad F. Enhancing the char resistant of expandable graphite based intumescent fire retardant coatings by using multi-wall carbon nano tubes for structural steel. *Solid State Phenom.* 2012. Vol. 185, pp. 90-93.
20. Wang Z-y, Han E-h and Ke W. Fire-retardant effect of nanoclay on intumescent nanocomposite coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 103, pp. 1681-1689.
21. Ivanov A.V., Boeva A.A., Ivakhnyuk G.K., Terekhin S.N., Porok V.Ya. Issledovaniye ekspluatatsionnykh kharakteristik nanomodifitsirovannykh ogneshchitnykh vspuchivayushchikhsya kompozitsiy v usloviyakh uglevodorodnogo pozhara na ob"yektakh transportirovki nefteproduktov [Research of operational characteristics of nanomodified fire-resistant intumescent compositions in the conditions of hydrocarbon fire at oil transportaiton facilities]. *Pozarovzryvobezopasnost'*, 2017, vol.26, No. 10, pp. 5-19 (in Russ.).
22. Zav'yalov D.E., Zybina O.A., Chernova N.S., Varlamov A.V., Mnacakanov S.S. Fire intumescent compositions based on the intercalated graphite . *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010. vol. 83. no 9. pp. 1679-1682.
23. Zav'yalov D. Nechaev K., Zybina O., Babkin O., Mnacakanov S. Reaktsii v ogneshchitnykh 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.).
24. 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, Vol. 90 (1), 012227.
25. A. Ustinov, O. Zybina, L. Tanklevsky, V. Lebedev, A. Andreev, Intumescent coatings with improved properties for high-rise construction. *E3S Web of Conferences*. 2018. No 33, 02039.
26. 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.