

Вплив пластифікаторів на вогнезахисні властивості вуглецевих пінін-інтумесцентних покриттів

О. В. Миронюк, Д. В. Баклан, С. Бара, С. В. Єжов, В. А. Свідерський

Дослідження проводили з використанням потрійної інтумесцентної системи, яка базується на Exolit AP 740 F і представляє собою синергетичний систему на основі поліфосфатів амонію з додаванням азот-вмісних сполук. В якості зв'язуючого використовувався стирол-акриловий полімер, роль пігменту виконував діоксид титану. Пластифікатори в дослідженні були обрані таким чином, щоб оцінити вплив їх молекулярної маси на структуру піни. В якості пластифікаторів були обрані: дибутилфталат і полібутенові олігомери: Indopol H 1200, Indopol H 6000 і Indopol H 18000.

Результати представлені у вигляді зображень електронної мікроскопії, часу досягнення критичних температур при випробуванні пальником Бунзена, коефіцієнти спучування композиції, а також графіків термогравіметричного аналізу.

Встановлено вплив пластифікаторів на пористу структуру і вогнестійкість вуглецевих пінін-інтумесцентних покриттів. На прикладі полібутенових аліфатичних матеріалів були визначені температурні інтервали термоокислювальної деструкції пластифікаторів, встановлена залежність їх стабільності при термічній обробці від значення молекулярної маси. Показано, що застосування пластифікаторів різної молекулярної маси дозволяє змінювати розміри комірок піни, шляхом зниження показника границі текучості розплаву, що призводить до збільшення розмірів цих комірок. При збільшенні молекулярної маси здатність пластифікатора формувати асоціативні структури зростає, що підвищує межу текучості розплаву і знижує значення середнього діаметра комірки піни, а також змінювати характер утворення контракційних тріщин в структурі. Встановлено, що показник вогнестійкості покриттів залежить від типу і молекулярної маси використовуваних пластифікаторів. Для розглянутої інтумесцентної системи на основі стирол-акрилового полімеру виявлена залежність вогнестійкості від молекулярної маси пластифікатора.

Результати дослідження можуть бути використані при розробці рецептур інтумесцентних систем для протипожежного захисту

Ключові слова: інтумесцентне покриття, вуглецева піна, пластифікатор, термоізоляція, структура вуглецевого шару, вогнезахист

1. Введение

Интумесцентные покрытия являются сравнительно новым, но уже очень масштабным классом материалов, используемых в качестве пассивной

огнезащиты. В 2017 году объём их рынка составил около 900 млн. долларов США, каждый год рынок растёт в среднем на 4–6 % [1].

Основным принципом работы такой защиты является образование пористой угольной пены при воздействии на покрытие открытого огня. Толщина слоя пены в 15–50 раз превышает толщину исходного покрытия. Это обуславливает резкое снижение теплопроводности и отодвигает момент достижения температуры размягчения стальной конструкции, которая защищается покрытием.

На данный момент разработаны покрытия с таким эффектом на основе различных полимеров: эпоксидных, полиуретановых, акриловых. Доступны материалы как на основе органических растворителей, так и водных дисперсий [2]. Однако большинство промышленных интумесцентных покрытий основаны на одинаковой действующей системе, включающей три основных компонента: донор кислоты, обугливающийся компонент, а также порообразователь. Взаимодействие этих компонентов достаточно хорошо изучено, однако на свойства конечного продукта значительное влияние оказывают также и остальные составляющие системы.

Так как интумесцентные покрытия являются конверсионной системой, важным фактором является не только структура исходного тонкослойного композита, а также и структура пены, которая и определяет теплозащитные свойства. Кроме структурных особенностей – общей пористости, распределения пор по размерам, их характера – важными для огнезащитных свойств являются механическая прочность пены и её адгезия к основанию и т.д. Влияние добавок на эти показатели на данный момент изучено лишь частично, но их использование позволяет осуществлять тонкую регулировку свойств теплоизоляционного слоя пены в широких пределах.

Таким образом, изучение роли добавок в формировании свойств теплозащитных пен является важным заданием, выполнение которого позволит создать общую модель связи между составом исходного композита, структурой пен и конечными огнезащитными свойствами интумесцентных покрытий.

Пластификаторы являются широко применяемой в индустрии лакокрасочных покрытий добавкой. Их действие заключается в повышении подвижности макромолекулярных цепей полимеров, что приводит как к снижению температур плавления материала, так и изменению вязкости его расплава. Потенциально, это делает пластификаторы одним из эффективных регуляторов структуры огнезащитной пены, а, следовательно, и средством повышения показателей огнестойкости интумесцентных покрытий.

В существующих научных публикациях этому инструменту конечной оптимизации структуры теплоизоляционного слоя уделяется недостаточно внимания. Это увеличивает разрыв между свойствами рассматриваемых в исследованиях модельных систем и реальных промышленных продуктов. Недостаточная изученность влияния пластификаторов, в свою очередь приводит к слабой обоснованности применения этих широко используемых компонентов в технологических решениях.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

При формировании угольной пены полимерное связующее изменяет реологические свойства расплава интумесцентной системы таким образом, что это обеспечивает ее стабильность и механическую прочность. Влияние этого компонента достаточно хорошо изучено.

В работе [3] рассматривается влияние молекулярной массы эпоксидного связующего на теплоизоляционные свойства пены покрытия. Показано, что существует определённый оптимум длины молекулярной цепи, при котором достигается высокий коэффициент вспенивания с сохранением равномерности структуры. Повышение этого значения вызывает снижение высоты пены и её неравномерность, что, вероятно, вызвано сложностью формирования пузырьков в условиях возросшей вязкости расплава. Эти выводы подкрепляются данными вискозиметрии, однако в рамках статьи авторы ограничиваются лишь фактором молекулярной массы в исследовании влияния вязкости на структуру пены.

В работе [4] изучен эффект связующих различной природы на процессы термического окисления системы. Показано, что при использовании гибридного силикон-акрилатного полимера стойкость к окислению возрастает, что закономерно приводит к увеличению массы пены после отжига. Использование таких связующих является одним из перспективных путей повышения стабильности углеродного слоя, поскольку в ходе отжига сформированная углерод-содержащая пена со временем теряет этот компонент и переходит в менее прочную минерализованную фазу. Тем не менее, авторы не учитывают параметры пористости системы, что не позволяет в достаточной мере оценить влияние связующих этого класса на общую огнестойкость покрытия.

В работе [5] показано, что некоторые ингибирующие горение добавки в ходе формирования расплава снижают его вязкость, тем самым снижая общую огнестойкость покрытия. Однако авторы рассматривают только снижение вязкости системы как негативный фактор.

Наибольшее количество работ посвящено влиянию наполнителей на общую огнестойкость покрытия. Так, в работе [6] отмечается уникальная роль диоксида титана, которая заключается в формировании фосфатов смешанного состава (при использовании полифосфата в качестве кислотного донора). Его использование повышает адгезию остаточной пены к стальному субстрату и в целом, упрочняет покрытие, что сказывается на общей огнестойкости покрытий.

В работе [7] рассматривается использование талька, как структурирующего пластинчатого наполнителя. Показано увеличение общей огнезащитной способности, которое связывается с повышением содержания минеральных компонентов в покрытии и изменением морфологии пены. В работе [8] исследовано влияния сразу двух типов наполнителей с наноразмерными частичками пластинчатой формы – монтмориллонитом и графеном. Показано, что последний значительно изменяет химический состав и конфигурацию ячеек угольной пены, что приводит к увеличению

теплоизоляционной способности интумесцентного покрытия на 13 % по сравнению с эталоном. В работе [9] указывается на ингибирующий термическое окисление эффект поверхности каолина, который использован в качестве наполнителя. Это достигается за счёт химического взаимодействия связующего в процессе отжига с активными группами на поверхности глинистого минерала. Похожий эффект описан в [10] на примере монтмориллонита. В частности, подтверждены взаимодействия кремнийорганического полимера с поверхностными гидроксильными группами этого алюмосиликата. Кроме того, наполнители оказывают упрочняющее действие на структуру пены, что особенно выражено для волокнистых частиц. Например, в работе [11] используются многослойные карбоновые нанотрубки, в работе [12] – базальтовые волокна.

Таким образом, при рассмотрении влияния наполнителя обычно выделяют два основных эффекта: изменение морфологии ячеек пены и ингибирование окисления углеродного слоя. Первый эффект, очевидно, достигается за счёт изменения реологических свойств расплава, а второй – за счёт ориентирующих сил минеральной поверхности. Примечательно, что изменение морфологии ячеек также достигается и за счёт регулирования реологических свойств расплава полимера, как было показано ранее.

Однако, как полимерная часть, так и наполнитель зачастую являются средствами регулирования ряда дополнительных свойств покрытия: прочности, водостойкости и т.д. Это обуславливает необходимость введения в композицию компонента, который был бы пригоден для тонкого регулирования реологических свойств. Этим компонентом расплава может быть пластификатор, роль которого в современных исследованиях изучена на недостаточном уровне.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является установление возможности регулирования при помощи пластификаторов структуры, термического поведения и общих огнезащитных свойств углеродных пен интумесцентных покрытий.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- оценить влияние пластификаторов на структурные особенности образовавшихся пен;
- определить влияние пластификаторов с разной молекулярной массой на термический характер образования пен интумесцентных систем;
- установить изменение огнестойкости покрытий с различным содержанием пластификаторов.

4. Материалы и методы исследования влияния пластификаторов на особенности углеродных пен интумесцентных покрытий

4.1. Исследуемые материалы и оборудование, которое использовалось в эксперименте

Исследования проводили с использованием тройной интумесцентной системы Exolit AP 740 F (Clariant, Швейцария), которая представляет собой

синергетическую систему на основе полифосфата аммония с добавлением азот-содержащих соединений. В качестве связующего использовался стирол-акриловый полимер Neocryl 880 В (DSM Neoresins, Нидерланды), роль пигмента выполнял диоксид титана Kronos 2043(США), а роль диспергирующего агента – Solsperse 26000 (Lubrizol, США). В качестве растворителя использовали ксилол.

Соотношение компонентов в покрытии указано в табл. 1.

Таблица 1

Базовая рецептура покрытия

Компонент	Содержание, масс. %
Ксилол	24,66
Диспергатор	1,5
Полимер	12,34
Интумесцентная система	53
Пигмент	8,5

Пластификаторы в исследовании были выбраны таким образом, чтобы оценить влияние их молекулярной массы на структуру пен, так как предполагалось, что это может быть дополнительным инструментом управления реологическими показателями расплава. Исходя из этого, в качестве пластификаторов были выбраны: дибутилфталат и полибутеновые олигомеры: Indopol Н 1200, Indopol Н 6000 и Indopol Н 18000 (Ineos Oligomers, Великобритания). Молекулярная масса этих веществ составляла 278, 2100, 4200 и 6000 г/моль соответственно.

4. 2. Приготовление образцов

Композиции были приготовлены путём смешивания при помощи высокоскоростного лабораторного диссольвера марки GFS-RN (Qinhungdao Pengyi Chem-Industry machinery со., Ltd, Китай). На первом этапе в расчётное количество ксилола на низких оборотах (400–600 об/мин) постепенно добавлялся акриловый полимер. По окончании введения полимера обороты увеличивались до 2000 и перемешивание проводилось до получения прозрачного однородного раствора. В этот раствор добавлялся диспергатор, а затем вводился диоксид титана, который дополнительно диспергировался на скорости 3500–4000 об/мин. в течение 15 минут. Далее диссольвер переключался на низкие обороты (250–330), система охлаждалась до комнатной температуры и дегазировалась. Интумесцентная система вводилась в дисперсию постепенно на оборотах до 1200 об/мин. После введения, композиция дополнительно перемешивалась в течение 5 минут до однородности.

Пластификаторы вводились в отобранные из базовой композиции одинаковые порции в количестве 6 масс. % при перемешивании на скорости 600 об./мин в течение 15 минут. Полученные гомогенные системы

дегазировались и охлаждались перед нанесением до комнатной температуры. Маркировка образцов – согласно табл. 2.

Таблица 2
Маркировка образцов

Пластификатор	Маркировка образца
–	Образец 1
Дибутилфталат	Образец 2
Indopol 1200	Образец 3
Indopol 6000	Образец 4
Indopol 18000	Образец 5

Образцы композиций были нанесены на ровный субстрат из политэтрафторэтилена и высушены при температуре 80 °С в лабораторной печи на протяжении 24 часов. Полученные плёнки были измельчены для проведения термического анализа.

Для проведения испытаний на огнестойкость образцы наносились на стальные пластины толщиной 6 мм. Толщина покрытия при этом составляла 1,6 мм. Покрытия высушивались в течение трёх суток в вытяжном шкафу при комнатной температуре, а затем – в сушильном шкафу при температуре 80 °С на протяжении 24 часов.

Пластина с покрытием закреплялась вертикально на штативе и подвергалась воздействию контролируемого пламени, образующегося при сжигании газа пропана. Температура поддерживалась около 1000 °С. Расстояние от сопла и покрытой пластины составляло 15 см. Установка состояла из баллона с пропаном, держателя для покрытых пластин и поверхностной термопары, которая была прикреплена на задней стороне металлических пластин без покрытия.

Значение коэффициента вспучивания (К) определялось как соотношение толщины исходного покрытия (мм) к толщине слоя угольной пены (мм), полученной после испытаний на огнестойкость. Для учёта неравномерности толщины пены, измерения проводились в шести точках каждого образца, а общая толщина вычислялась как среднее арифметическое этих измерений.

Для получения изображений электронной микроскопии образцы в виде углеродной пены после отжига разрезались микротомным ножом DB 80 (Leica, Германия) на слайсы толщиной около 1 мм и закреплялись на проводящем адгезиве. В работе использован сканирующий электронный микроскоп Quanta SEM (Thermo Fisher Scientific, США). Термогравиметрический анализ проводился на установке TAG (SETARAM, Франция).

Обработка изображений электронной микроскопии была проведена в программе ScorePhoto (ScoreTec, Китай): с помощью программной линейки для каждого образца определены размеры пузырьков (120–150 шт), рассчитаны средние значения этого показателя. Использование интегрированных функций подсчёта частиц программы было невозможно из-за сложного рельефа слоя пены.

5. Результаты исследования влияния пластификаторов на свойства пен интумесцентных покрытий

5.1. Оценка влияния пластификаторов на структурные особенности образовавшихся пен

На рис. 1. представлены результаты электронной микроскопии пен всех образцов с одинаковым увеличением. Фотографии выполнены на участках пены с неповреждёнными пузырьками.

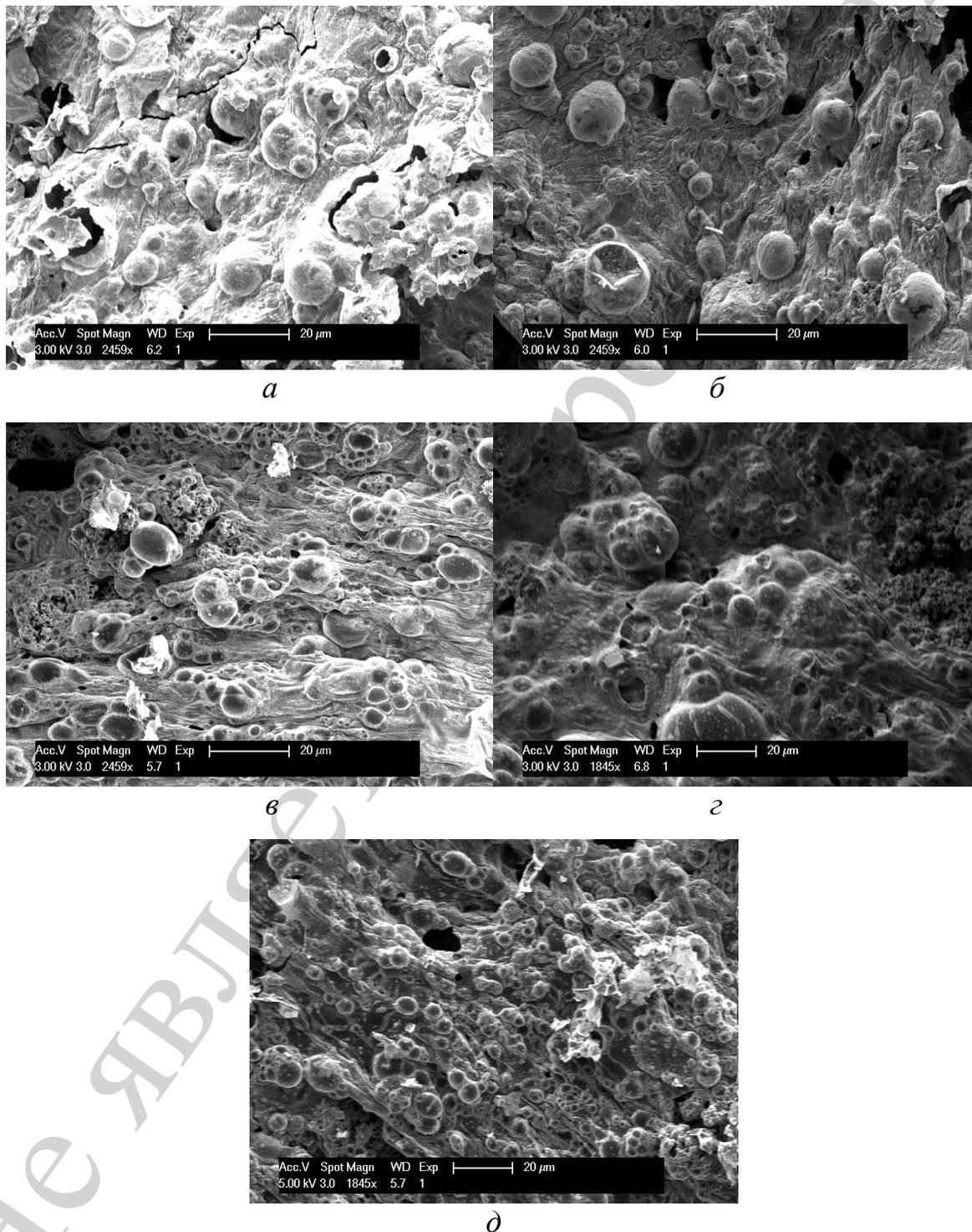


Рис. 1. Структура пен интумесцентных композиций:

а – образец 1, б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4; д – образец 5

В то время как в непластифицированной композиции наблюдаются контракционные трещины, во всех образцах с пластификаторами они отсутствуют. При увеличении молекулярной массы пластификатора наблюдаются два эффекта: снижение среднего размера одиночного пузырька, которое происходит во всех случаях кроме образца 2 и увеличение количества сгруппированных пузырьков.

5. 2. Определение влияния пластификаторов на термический характер образования пен интумесцентных систем

Характер потери массы пластифицированных образцов при нагревании (рис. 2) очень близок к характеру исходной композиции. Однако остаточная масса снижается при увеличении молекулярной массы пластификатора. Обращает на себя внимание то, что для образца 5 (наиболее высокомолекулярный пластификатор) разница в потере массы с образцом 1 составляет 6 масс. %, что эквивалентно содержанию этого пластификатора в образце. Потери остальных образцов меньше, следовательно, удаление продуктов окисления пластификатора происходит не полностью.

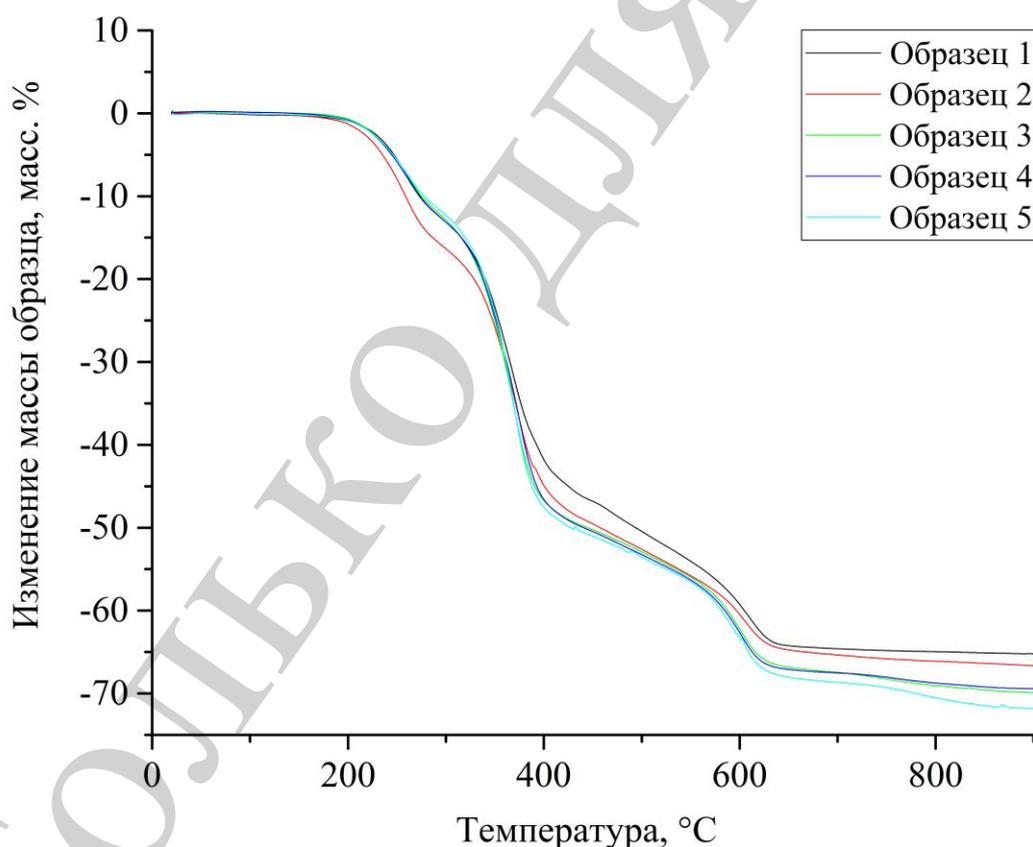


Рис. 2. Потеря массы образцов при нагревании

Различие поведения пластификаторов становится более очевидно из рассмотрения дифференциальных термических кривых потери массы образцов (рис. 3). Образец

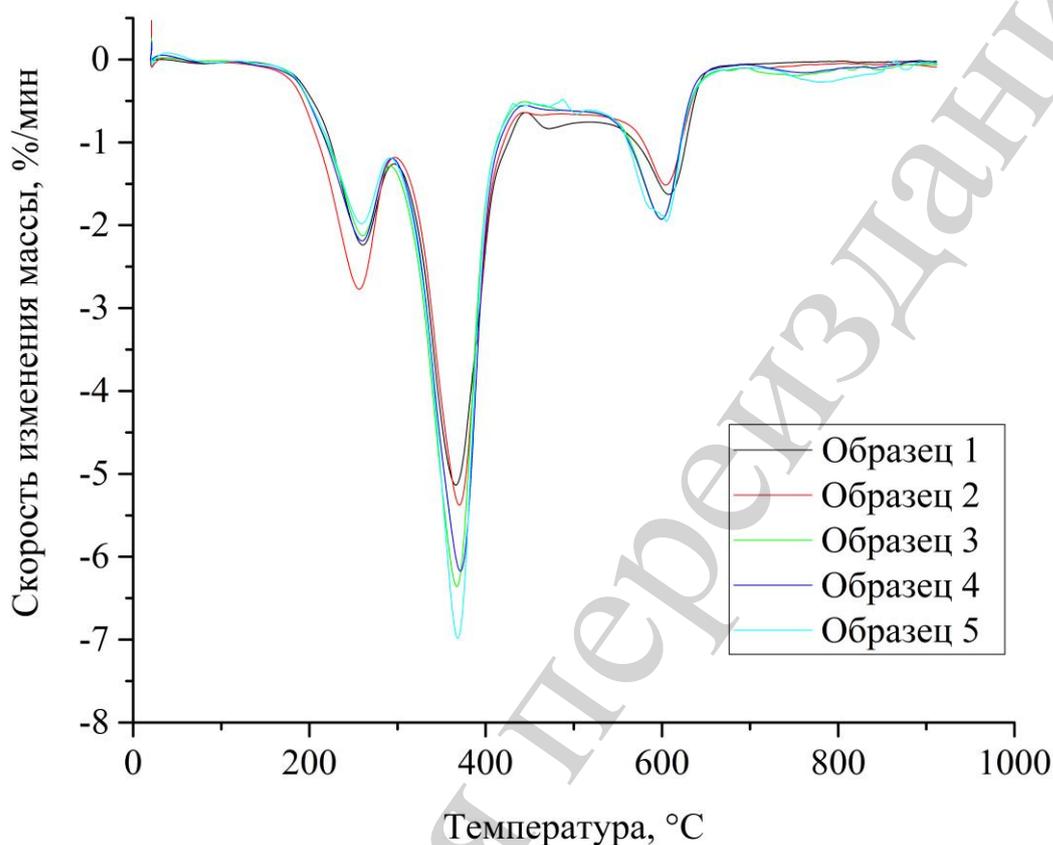


Рис. 3. ДТГ композиций

Образец с низкомолекулярным дибутилфталатом значительно больше остальных теряет в массе при температуре 260 °C, которая соответствует термическому разложению донора кислоты (полифосфата аммония). Вторым эффектом, соответствующим карбонизации компонентов расплава при температуре 366 °C не меняет своего положения, но увеличивает интенсивность с ростом молекулярной массы пластификатора. И, наконец, третий пик потери массы, имеющий место при температуре около 600 °C и соответствующий термоокислению углеродного остатка несколько сдвигается влево и значительно увеличивается для образцов, содержащих высокомолекулярный пластификатор.

5.3. Определение влияния пластификаторов на показатели огнестойкости покрытий.

Коэффициент вспучивания композиций (рис. 4) при изменении типа пластификатора не меняется в пределах погрешности измерения. Однако он в

среднем на 20–25 % выше у пластифицированных композиций, чем у исходной, без содержания пластификатора.

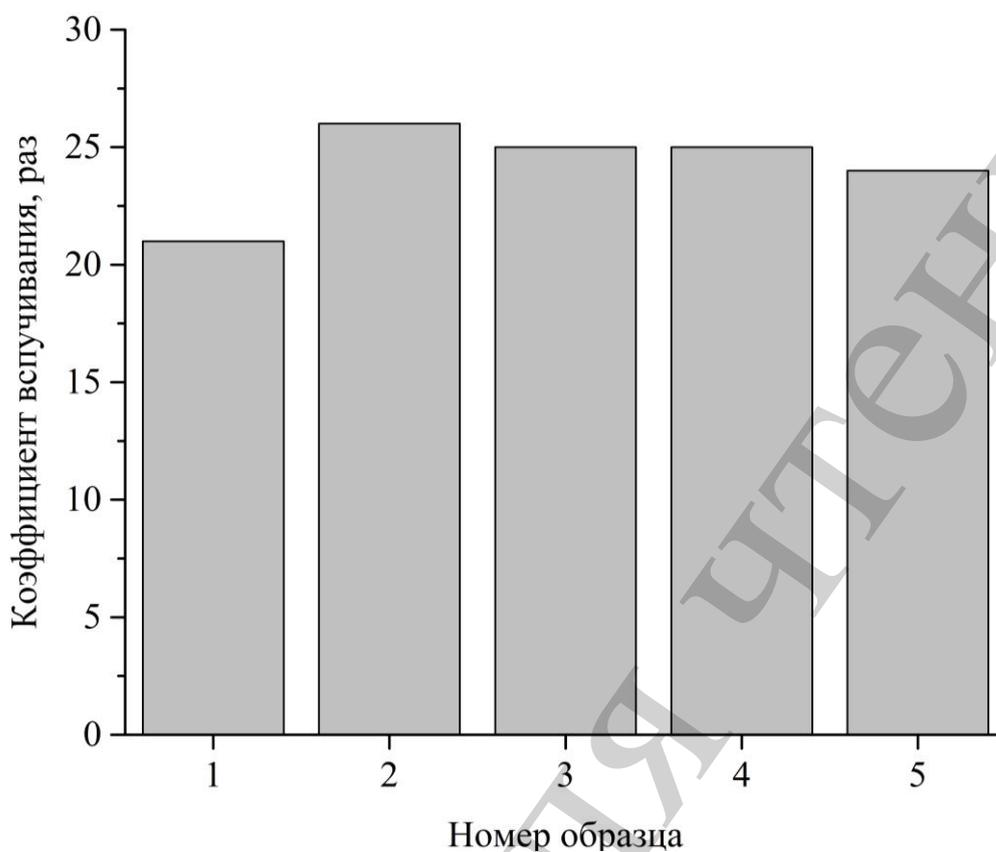


Рис. 4. Коэффициенты вспучивания композиции

Несмотря на это, введение пластификаторов значительно влияет на общую огнестойкость композиции, как показано на рис. 5.

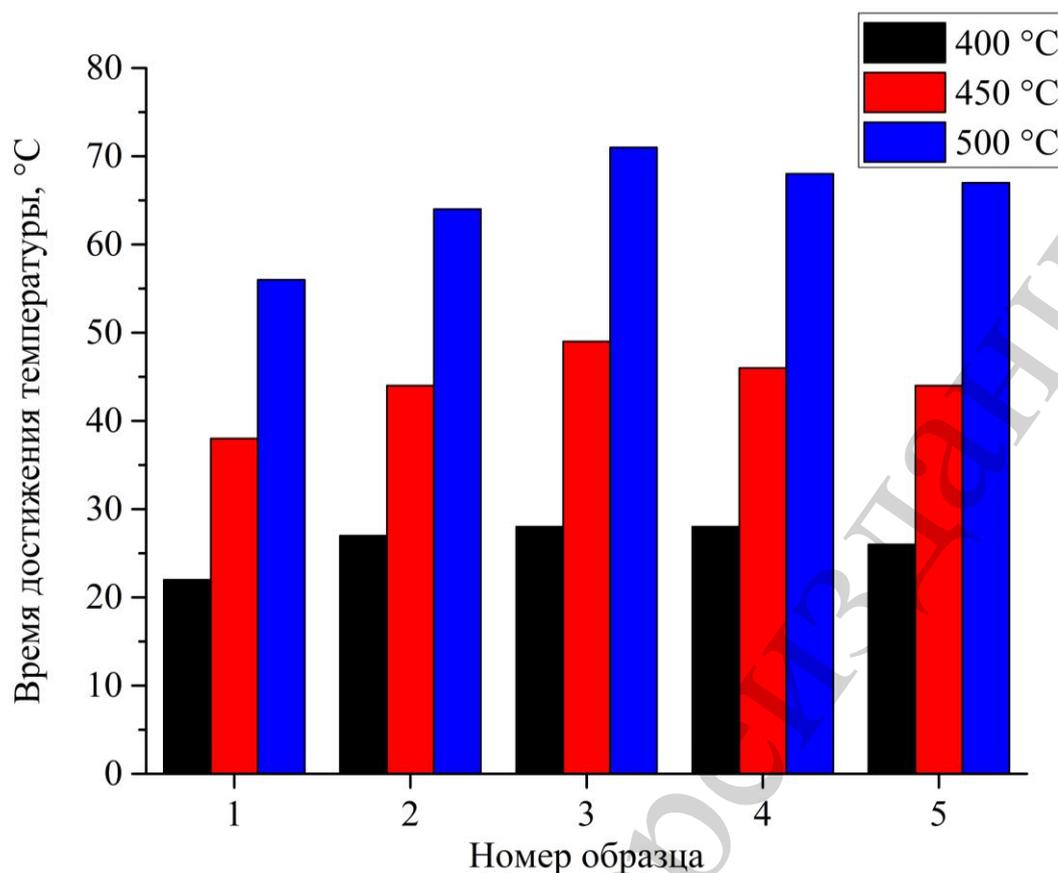


Рис. 5. Оценка общей огнестойкости композиций по времени достижения температурных пределов в условиях испытаний

Огнестойкость композиции при увеличении молекулярной массы пластификатора, таким образом, изменяется не линейно. Этой зависимости характерно наличие экстремума: наиболее высокие значения достигаются при молекулярной массе полибутена на уровне 2100 и 4200 г/моль. Общее увеличение огнестойкости при добавлении этих пластификаторов составило 21–27 %. При этом как низкомолекулярный дибутилфталат, так и более высокомолекулярный Indopol 18000 оказываются менее эффективными.

6. Обсуждение результатов исследования влияния молекулярной массы пластификатора на структуру и свойства пен интумесцентных покрытий

Изменение структуры пузырьков пены (рис. 1) является закономерным эффектом регулирования вязкости расплава полимера. В источниках [13, 14] указывается, что между вязкостью среды при образовании пен и размерами пузырьков существует взаимосвязь. Утверждается, что эта зависимость обратно пропорциональна – при увеличении вязкости среды размер пузырька снижается и наоборот. Отчасти, подтверждение этому косвенно видно на примере добавки дибутилфталата, который за счёт своей низкой молекулярной массы снижает показатель предела текучести расплава, что приводит к увеличению размеров пузырьков. При увеличении молекулярной массы способность пластификатора формировать ассоциативные структуры возрастает, что повышает предел

текучести расплава и, следовательно, снижает значение среднего диаметра ячейки пены.

Кроме геометрии микро-пузырьков, пластификатор также значительно влияет на распределение размеров макропор, например, в [15] показано, что использование летучих пластификаторов (низкомолекулярных хлорпарафинов) приводит к формированию каверн значительных размеров.

Из исследуемых пластификаторов наиболее летучим является дибутилфталат. Однако повышение пористости образца (увеличение коэффициента вспучивания) практически одинаковое, что является очевидным при анализе данных рис. 4. Заметное снижение коэффициента наблюдается только для наиболее высокомолекулярного пластификатора, но это снижение находится в пределах погрешности измерения параметра.

Общая огнестойкость композиций (рис. 5) определяется не только значениями коэффициента вспучивания, но также и особенностями структуры образовавшихся пен. Более мелкая структура ячеек в случае пластификаторов со средней молекулярной массой обеспечивает наиболее значительное повышение времени теплоизоляции. В образце 5 снижение этого параметра происходит, вероятно, за счёт снижения общей пористости (рис. 4).

Сниженная огнестойкость системы с добавлением дибутилфталата может объясняться как более теплопроводной структурой при сравнительном увеличении размера пор, что подтверждается данными [16], так и, вероятно, увеличенным уровнем макропористости образцов.

Тепловое поведение образцов довольно необычно (рис. 3): увеличение молекулярной массы приводит к значительному снижению углеродного остатка пластификатора вплоть до полного его исчезновения в образце №5. Подобное поведение может быть объяснено действием конкурирующих механизмов термоокислительного разложения, как было показано, например, в [17] для кремнийорганических олигомеров различной молекулярной массы. Интересен также тот факт, что при увеличенных потерях массы во время карбонизации при 366°C, композиции с высокомолекулярными алифатическими пластификаторами теряют увеличенное количество углерода при температуре 600 °C. Это свидетельствует о большей степени его аморфности по сравнению с продуктом, содержащим низкомолекулярные пластификаторы. Это находит подтверждение в работе [18], где авторы указывают на возможность присутствия углеродных остатков разной степени графитизации (и, соответственно, температурной устойчивости) в продуктах сгорания огнеустойчивых систем.

Таким образом, показано, что пластификаторы могут быть использованы как средства регулирования структуры пен интумесцентных покрытий. Однако при этом следует учитывать термическую стабильность систем с их добавлением, содержание этих добавок также должно быть сбалансировано.

Для получения более полной картины регулирования структуры необходимы дополнительные исследования, которые будут включать определение реологических параметров расплавов систем. Это позволит

качественно, а затем и численно моделировать пористые структуры с необходимым диаметром ячеек и коэффициентом вспучивания.

Для более полной характеристики пористости в дальнейшем планируется её дополнительное изучение на макро-уровне методом срезов или использованием рентгеновской томографии при совместном применении систем автоматической обработки изображений.

Результаты исследования могут быть использованы при разработке интумесцентных систем противопожарной защиты, а именно, при составлении и доработке их рецептур.

Использование пластификаторов для регулирования пористой структуры углеродных пен является характерной задачей материаловедения – получение материалов заданной структуры исходя из их состава, и может применяться как иллюстрация принципа в академических курсах.

Немаловажным вопросом при использовании пластификаторов является состав продуктов их термического разложения, который становится особенно актуальным при использовании хлорсодержащих веществ. Ответ на этот частный вопрос в рамках более обширного изучения состава продуктов термоокислительного разложения интумесцентных систем, а также их влияния на здоровье человека, является актуальным направлением дальнейших исследований.

7. Выводы

1. Определены температурные интервалы термоокислительной деструкции пластификаторов, на примере полибутеновых алифатических соединений установлена обратная зависимость их стабильности при термической обработке от значения молекулярной массы: низкомолекулярные пластификаторы дают больший выход нелетучего остатка при обугливание. Кроме того, при деструкции образовавшегося аморфного углерода при температуре около 600 °С уменьшение массы композиции эквивалентно содержанию пластификатора в случае высокомолекулярного полибутена и в 2–3 раза меньше у соединения с низкой молекулярной массой.

2. Показано, что применение пластификаторов позволяет изменять в широких пределах размеры ячеек пен: при увеличении молекулярной массы способность пластификатора влиять на реологические свойства системы возрастает, что снижает значение среднего диаметра ячейки пены в 1,5–2 раза. Также, применение пластификаторов позволяет снижать образование контракционных трещин в структуре, что связывается со снижением хрупкости плёнообразователя при формировании этих пен.

3. Установлено, что интегральный показатель огнестойкости покрытий зависит от типа и молекулярной массы используемых пластификаторов. Для рассматриваемой интумесцентной системы на основе стирол-акрилового полимера обнаружена экстремальная зависимость огнестойкости от молекулярной массы полибутенового пластификатора. Применение полибутеновых олигомеров: Indopol H 1200 с молекулярной массой 278 г/моль

показало лучшие результаты: время достижения температуры 500 °С стальным субстратом составило 71 минуту, а у исходного материала – 56 минут.

Литература

1. Intumescent Coatings Market by Type (Thin-Film, Thick Film), Substrates (Structural Steel & Cast Iron, Wood), Application Technique (Spray, Brush & Roller), End-use Industry (Building & Construction, Industrial), and Region – Global Forecast to 2023 // Markets and markets. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/intumescent-coating-market-151067477.html>
2. Mariappan T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review // *Journal of Fire Sciences*. 2016. Vol. 34, Issue 2. P. 120–163. doi: <https://doi.org/10.1177/0734904115626720>
3. 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. Vol. 206, Issue 8-9. P. 2146–2151. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.050>
4. Wang G., Yang J. Influences of binder on fire protection and anticorrosion properties of intumescent fire resistive coating for steel structure // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, Issue 8. P. 1186–1192. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.040>
5. Jimenez M., Duquesne S., Bourbigot S. Characterization of the performance of an intumescent fire protective coating // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201, Issue 3-4. P. 979–987. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.026>
6. Mariappan T., Agarwal A., Ray S. Influence of titanium dioxide on the thermal insulation of waterborne intumescent fire protective paints to structural steel // *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 111. P. 67–74. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.036>
7. Effects of talc on fire retarding, thermal degradation and water resistance of intumescent coating / Hazwani Dzulkafli H., Ahmad F., Ullah S., Hussain P., Mamat O., Megat-Yusoff P. S. M. // *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 146. P. 350–361. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.013>
8. Vinyl intumescent coatings modified with platelet-type nanofillers / Tomczak M., Łopiński J., Kowalczyk K., Schmidt B., Rokicka J. // *Progress in Organic Coatings*. 2019. Vol. 126. P. 97–105. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.10.015>
9. Synergistic effects of kaolin clay on intumescent fire retardant coating composition for fire protection of structural steel substrate / Ullah S., Ahmad F., Shariff A. M., Bustam M. A. // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 110. P. 91–103. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.017>
10. Resistance to fire of intumescent silicone based coating: The role of organoclay / Gardelle B., Duquesne S., Vandereecken P., Bellayer S., Bourbigot S. // *Progress in Organic Coatings*. 2013. Vol. 76, Issue 11. P. 1633–1641. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.07.011>

11. The role of multi-wall carbon nanotubes in char strength of epoxy based intumescent fire retardant coating / Ullah S., Ahmad F., Shariff A. M., Raza M. R., Masset P. J. // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017. Vol. 124. P. 149–160. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.02.011>
12. Effect of basalt fibers dispersion on steel fire protection performance of epoxy-based intumescent coatings / Yasir M., Amir N., Ahmad F., Ullah S., Jimenez M. // *Progress in Organic Coatings*. 2018. Vol. 122. P. 229–238. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.029>
13. Kroezen A. B. J., Wassink J. G., Schipper C. A. C. The flow properties of foam // *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. 2008. Vol. 104, Issue 10. P. 393–400. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1988.tb01138.x>
14. Lesov I., Tcholakova S., Denkov N. Factors controlling the formation and stability of foams used as precursors of porous materials // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 426. P. 9–21. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.067>
15. Estimation of the Pores Dimensions of Intumescent Coatings for Increase the Fire Resistance of Building Structures / Gravit M., Gumenyuk V., Sychoy M., Nedryshkin O. // *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 117. P. 119–125. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.132>
16. Kang S., Choi J., Choi S. Mechanism of Heat Transfer through Porous Media of Inorganic Intumescent Coating in Cone Calorimeter Testing // *Polymers*. 2019. Vol. 11, Issue 2. P. 221. doi: <https://doi.org/10.3390/polym11020221>
17. Ručigaj A., Krajnc M., Šebenik U. Kinetic Study of Thermal Degradation of Polydimethylsiloxane: The Effect of Molecular Weight on Thermal Stability in Inert Atmosphere // *Polymer science*. 2017. Vol. 03, Issue 02. doi: <https://doi.org/10.4172/2471-9935.100024>
18. Grand A. F., Wilkie C. A. Fire retardancy of polymeric materials: monograph. CRC Press, 2000. 592 p.