

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2026.4.1>

Received: 26.06.2026  
Revised: 21.08.2026  
Accepted: 30.09.2026  
Published: 05.10.2026

Раміль ВАХІТОВ, Костянтин КАЛАФАТ,  
Надія ТАРАН, Любов ВАХІТОВА

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН  
України, Київ, Україна

УДК 667.637.4:  
614.841.33:620.3

## ВПЛИВ ОКСИДІВ ТА НАНООКСИДІВ ТИТАНУ І ЦИНКУ НА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ СИСТЕМ

**Мета.** Дослідження впливу оксидів титану ( $\text{TiO}_2$ ) та цинку ( $\text{ZnO}$ ) у мікро- та нанорозмірному стані на процеси спучення, термодеструкції та формування коксового шару інтумесцентних систем складу поліфосфат амонію, меламін, пентаеритрит, співполімер етилену з вінілацетатом. Актуальність дослідження зумовлена необхідністю підвищення термостійкості та ефективності вогнезахисних покриттів шляхом модифікації їх складу функціональними добавками, зокрема наноксидними матеріалами.

**Методика.** Методами термогравіметричного аналізу, ІЧ-спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії встановлено закономірності впливу природи оксидів і їх дисперсності на перебіг термохімічних процесів в інтумесцентній системі.

**Результати.** Показано, що  $\text{TiO}_2$  забезпечує максимальний коефіцієнт спучення та інтенсивне формування структури коксу, тоді як  $\text{ZnO}$  підвищує стабільність коксового шару. Використання досліджуваних нанорозмірних оксидів призводить до суттєвого підвищення термостійкості систем, що проявляється у зниженні швидкості втрати маси, зміщенні температур деструкції у високотемпературну область та збільшенні виходу коксового залишку. ІЧ-спектроскопічний аналіз підтверджує формування фосфор- та азотовмісного каркасу з розвитком структур типу P–N–C і ароматизованих фрагментів, відповідальних за стабільність коксу.

**Наукова новизна.** Вперше встановлено, що наноксиди металів беруть участь у каталітичних процесах дегідратації та карбонізації, а також сприяють міжфазному зшиванню полімерної матриці та формуванню цільної тривимірної структури коксового шару. Показано, що найбільш ефективною є система з наноксидом цинку, яка забезпечує максимальний вихід коксу та підвищену термостійкість інтумесцентного шару.

**Практична значущість.** Експериментально доведено та науково обґрунтовано доцільність застосування модифікованих наноксидами металів інтумесцентних систем як високоефективних вогнезахисних покриттів. Отримані результати відкривають нові технологічні підходи до спрямованого регулювання властивостей вогнезахисних композицій і можуть бути використані при розробці нових рецептур інтумесцентних матеріалів із покращеною вогнезахисною ефективністю для будівельної галузі.

**Ключові слова:** інтумесцентні покриття; оксид титану; оксид цинку; наноксиди; термогравіметричний аналіз; ІЧ-спектроскопія; карбонізація; коксовий шар; вогнезахист.

**Вступ.** Інтумесцентні вогнезахисні покриття є одним із найефективніших способів підвищення вогнестійкості матеріалів та конструкцій. Під впливом тепла такі покриття утворюють ізоляційний термостійкий шар коксу, обмежуючи теплопередачу та доступ кисню до поверхні [1–3]. Традиційні інтумесцентні системи (IFR) базуються на комбінації джерела кислоти (поліфосфат амонію, APP), донору вуглецю (пентаеритрит, PE) та газоутворювача (меламін, MA), пов'язаних з полімерною матрицею [4]. Остання відіграє ключову роль у формуванні та стабілізації шару коксу [5–7].

В дослідженнях [8–10] показано, що серед полімерних складових інтумесцентних систем, придатних до промислових втілень, значний інтерес викликають полімери етиленвінілацетату (EVA). Ці полімерні матриці поєднують у собі легкість нанесення, адгезійні властивості, технологічність та здатність брати участь у процесах карбонізації. Однак їхня відносно висока горючість, як продемонстровано, наприклад, в роботах [11, 12]

вимагає модифікації інтумесцентних систем для підвищення термостійкості та вогнезахисної ефективності.

Перспективним підходом до вирішення проблем інтумесцентного вогнезахисту є додавання нанорозмірних добавок [13–15], зокрема оксидів металів, які проявляють каталітичну активність у процесах термічного розкладання та сприяють утворенню щільного та міцного коксового шару [16–18]. Слід підкреслити, що наноглини, вуглецеві матеріали, кремнеземи, як нанодобавки в інтумесцентні покриття, активно вивчаються і обговорюються в наукових джерелах [8, 13]. Що стосується нанооксидів металів, то існують поодинокі дослідження з впливу цих сполук на високотемпературні реакції між компонентами інтумесцентної системи [19–21]. Тому порівняльний вплив різних типів оксидів та їх нанодисперсних форм на характеристики інтумесцентних систем, зокрема за участю таких полімерів як EVA, залишається недостатньо дослідженим, що робить це дослідження особливо актуальним.

Наукова новизна цього дослідження полягає у з'ясуванні впливу різних типів оксидів металів ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) та їх нанометричних форм на процеси спучення, термічного розкладання та формування коксового шару в інтумесцентних системах на основі EVA. Це перше систематичне порівняння характеристик мікро- та нанооксидів в одній композитній системі, що демонструє відмінності в їхній ролі у формуванні структури коксового бар'єру та термічній стабільності.

**Постановка завдання.** Метою роботи є встановлення закономірностей впливу оксидів та нанооксидів титану і цинку на ефективність інтумесцентних систем на основі EVA.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі завдання:

1. Дослідити вплив  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZnO}$  на коефіцієнт спучення інтумесцентних композицій у температурному інтервалі термічної активації.
2. Оцінити вплив мікро- та наноформ оксидів на термостійкість систем за показниками втрати маси та виходу коксового залишку.
3. Обґрунтувати механізми дії оксидів і нанооксидів металів у процесах термодеструкції та коксоутворення полімерної матриці.

Вибір об'єктів дослідження обумовлений тим, що  $\text{TiO}_2$  є незамінним пігментом вогнезахисних покриттів реактивного типу (IFR), завдяки своїй високій термічній стабільності та здатності утворювати захисні шари з APP під час горіння. Крім того,  $\text{TiO}_2$  має каталітичні властивості щодо розщеплення шкідливих газів (чадний газ та леткі органічні сполуки), які утворюються під час горіння [13, 22]. В свою чергу  $\text{ZnO}$  підвищує вогнестійкість полімерів, утворюючи захисний обвуглений шар, який ізолює матеріал від подальшого впливу тепла [23, 24].  $\text{ZnO}$  також проявляє властивості захисту від ультрафіолетового випромінювання, що покращує довговічність покриття.

**Матеріали і методи.** У роботі використовували водну дисперсію вінілацетат-етилен Vinnapas® EZ 3010 (Wacker, США), поліфосфат амонію типу II CF-APP 201 (Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd., Китай), пентаеритрит мікронізований Charmor PM40 (Perstorp Holding AB, Швеція), меламін (Borealis Agrolinz Melamine GmbH, Австрія), діоксид титану Ti-Pure R-902 (DuPont, США), оксид цинку (Rongda Chemical Co. Ltd, Китай). Застосовували також нанооксид титану ( $\text{TiO}_2\text{-n}$ ) та нанооксид цинку ( $\text{ZnO-n}$ ) виробництва Changzhou Konada New Materials Technology Co., Ltd. (Китай).

Для приготування інтумесцентних композицій (IFR) в лабораторний дисольвер з об'ємом робочої чаші  $0,2 \text{ дм}^3$  додавали воду, диспергатор та оксид (нанооксид) металу. Суміш перемішували протягом 15 хв. Додавали компоненти інтумесцентної системи: APP, PE, MA в передбачених кількостях. Суміш перемішували протягом 30 хв при швидкості фрези 900–1000 об/хв. До отриманої пасти додавали відповідну водну дисперсію полімеру та перемішували при швидкості фрези 500–600 об/хв протягом 30 хв. Співвідношення компонентів системи IFR

складає APP:МА:РЕ:оксид металу: EVA = 3,2:1:1,2:1:0,6:1,8. Готову інтумесцентну фарбу зберігали у герметичній ємності.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на приладі «Thermoscan-2» (TA Instruments, Китай) в атмосфері повітря у температурному діапазоні від 25 до 800 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв. Маса зразків становила 5–10 мг. ІЧ-спектроскопічні випробування проводили на приладі IKS-40 в області 400–4000 см<sup>-1</sup>. В дослідженнях використовували скануючий електронний JSM-6490 LV (Японія).

**Результати та обговорення.** У роботі досліджено вплив оксидів TiO<sub>2</sub> та ZnO у мікро- та нанорозмірному стані на процеси спучення, термодеструкції та формування коксового шару інтумесцентної системи APP/РЕ/МА/EVA.

За даними SEM (рис. 1) доведено нанорозмірний стан оксидів: нанооксиди TiO<sub>2</sub> та ZnO характеризуються агрегатованою морфологією з розвинутою поверхнею та розміром частинок у межах 50–100 нм (TiO<sub>2</sub>-n) і 50–150 нм (ZnO-n).

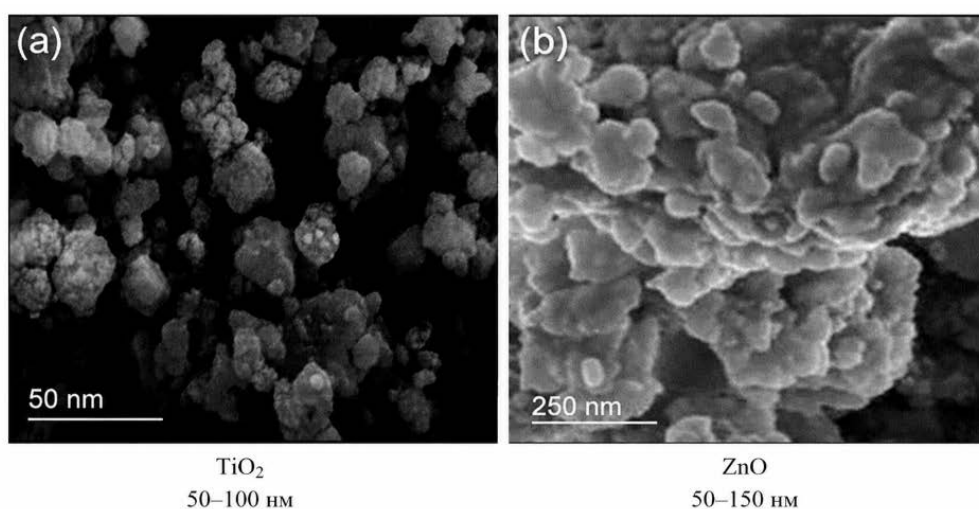


Рис. 1. SEM-зображення нанооксидів: (a) TiO<sub>2</sub> (50–100 нм); (b) ZnO (50–150 нм)

Така структура оксидів забезпечує високу дисперсність у полімерній матриці та може впливати на хімічні процеси інтумесцентного вогнезахисту за механізмами, відмінними від механізмів, притаманних оксидам у формі мікрочастинок.

Залежності об'ємного коефіцієнта спучення  $K$  (см<sup>3</sup>/г) від температури представлені на рис. 2. В цьому дослідженні було застосовано поетапне вивчення характеристик коксового шару інтумесцентної композиції [12].

Суть методики полягає в аналізі характеристик утвореного коксу після витримки зразків IFR при певній температурі від 100 до 600 °С. Як основний оціночний параметр вогнезахисного ефекту є об'ємний коефіцієнт спучення ( $K$ , см<sup>3</sup>/г), який визначається як відношення об'єму утвореного коксового шару до вихідної маси зразка. Результати рис. 2 демонструють, що для систем з TiO<sub>2</sub> досягаються максимальні значення  $K_{\max} = 52\text{--}54$  см<sup>3</sup>/г у діапазоні 380–420 °С. Для ZnO значення  $K_{\max}$  є нижчими (33–35 см<sup>3</sup>/г), а також спостерігається швидша деградація коксового шару при температурах вище 500 °С.

Заміна нанооксидами оксидів у мікроформі призводить до покращення характеристик спучення: для TiO<sub>2</sub>-n розширюється температурний інтервал стабільності коксу до ~550 °С, а для ZnO-n спостерігається зростання  $K_{\max}$  до 42–44 см<sup>3</sup>/г, а також підвищується значення залишкового  $K$  при 600 °С.

Узагальнене порівняння впливу досліджених оксидів на інтенсивність та характер спучення IFR представлено у табл. 1.

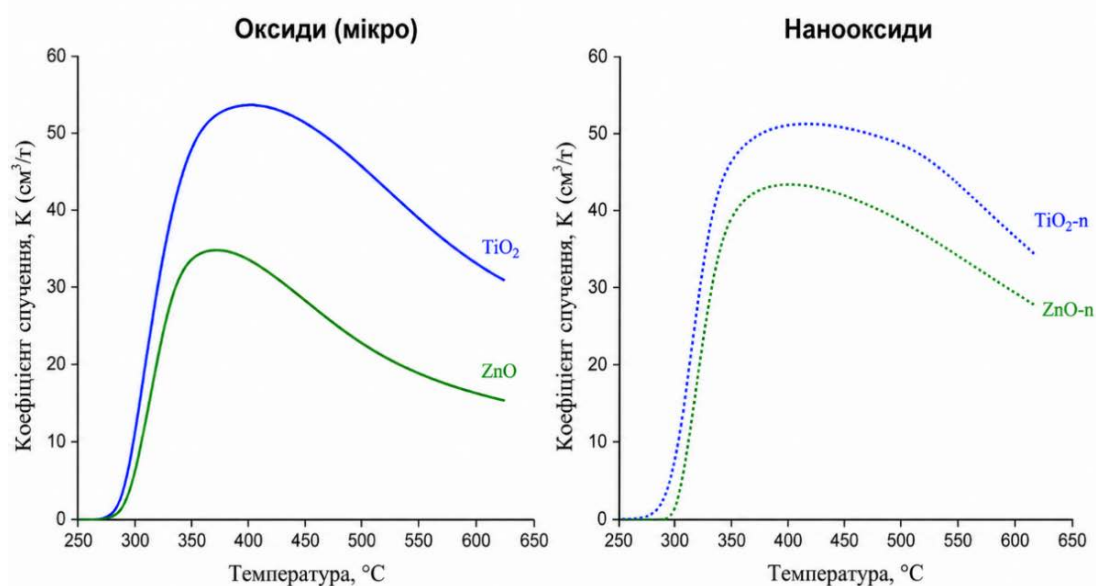


Рис.2. Залежності коефіцієнта спучення  $K$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) від температури для інтумесцентних систем з  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  та їх наноструктурними модифікаціями

Таблиця 1

Вплив оксидів та нанооксидів на параметри спучення IFR

| Оксид                   | $K_{\text{max}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ | Температура $K_{\text{max}}$ , $^{\circ}\text{C}$ | Інтервал стабільності $K$ , $^{\circ}\text{C}$ | $K$ при $600^{\circ}\text{C}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ | Характер дії/ міцність коксового шару |
|-------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{TiO}_2$          | 52–54                                     | 380–420                                           | 350–500                                        | 30–32                                                  | інтенсивне спучення/середня           |
| $\text{ZnO}$            | 33–35                                     | 340–380                                           | 320–450                                        | 14–16                                                  | помірне спучення/середня              |
| $\text{TiO}_2\text{-n}$ | 50–52                                     | 380–420                                           | 350–550                                        | 34–36                                                  | інтенсивне спучення/висока            |
| $\text{ZnO-n}$          | 42–44                                     | 360–400                                           | 330–520                                        | 28–30                                                  | інтенсивне спучення/висока            |

Результати ТГА/ДТГ IFR-систем з варіацією оксидів представлені на рис. 3 та в табл. 2. За цими результатами встановлено, що досліджені системи характеризуються переважно одностадійним механізмом термодеструкції.

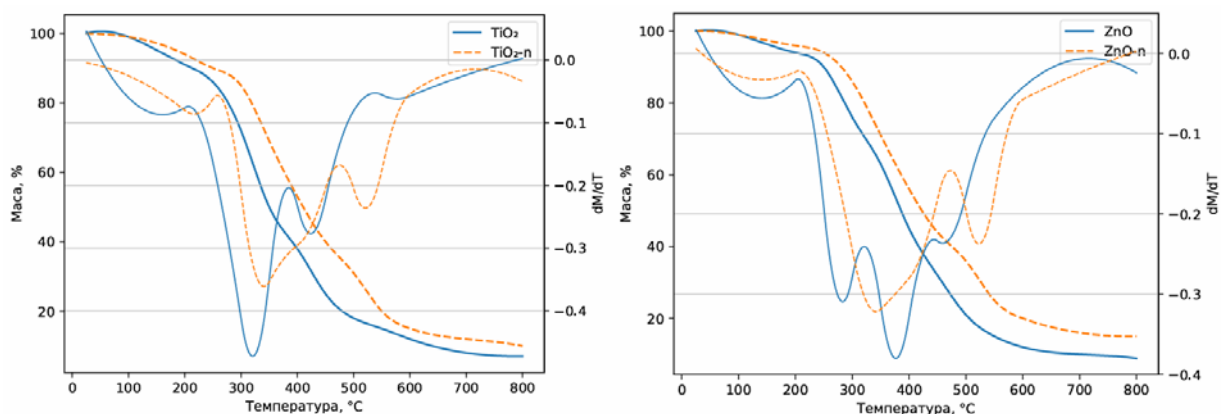


Рис. 3. Термогравіметричні (ТГА) та диференційно-термогравіметричні (ДТГ) криві зразків  $\text{TiO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-n}$ ,  $\text{ZnO}$  та  $\text{ZnO-n}$

Термогравіметричний аналіз показав, що використання наномодифікованих оксидів підвищує термостійкість інтумесцентних систем в порівнянні з системами, які містять мікророзмірні оксиди. Це підтверджено зростанням  $T_{\max}$  для  $\text{TiO}_2$ -n (до 341 °C) та зміщенням температур  $T_{20\%}$  і  $T_{50\%}$  у більш високотемпературну область для обох наноксидів.

Таблиця 2

Узагальнені параметри ТГА інтумесцентних систем

| Оксид             | $T_{\max}$ , °C | $dW/dT_{\max}$ , %/°C | $T_{20\%}$ , °C | $T_{50\%}$ , °C | Маса коксу, % |
|-------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| $\text{TiO}_2$    | 320             | -0,47                 | 277             | 351             | 7,1           |
| $\text{TiO}_2$ -n | 341             | -0,36                 | 319             | 411             | 10,2          |
| $\text{ZnO}$      | 377             | -0,38                 | 288             | 386             | 8,9           |
| $\text{ZnO}$ -n   | 342             | -0,32                 | 323             | 423             | 15,3          |

Крім того, для IFR з наноксидами спостерігається зниження швидкості розкладу ( $dW/dT_{\max}$ ), що вказує на більш повільний та контрольований характер термодеструкції. Найбільш виражений ефект уповільнення швидкості встановлено для  $\text{ZnO}$ -n, для якого температура 50% втрати маси ( $T_{50\%}$ ) є найвищою та досягає 423 °C. Присутність наноксидів сприяє збільшенню коксового залишку, максимальне значення якого становить 15,3% для системи з  $\text{ZnO}$ -n.

ІЧ-спектри коксових залишків досліджених IFR при 400 °C, що представлені на рис. 4 та табл. 3, містять характерні смуги  $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$  (~1270  $\text{cm}^{-1}$ ),  $(\text{RNH})_3\text{P}=\text{O}$  (~1225  $\text{cm}^{-1}$ ) та  $\text{P}-\text{N}-\text{C}$  (~1050  $\text{cm}^{-1}$ ), а також смуги амідних груп (~1650–1550  $\text{cm}^{-1}$ ) та ароматичних структур (~1670–1620  $\text{cm}^{-1}$ ). Для систем з  $\text{ZnO}$  і  $\text{ZnO}$ -n додатково спостерігаються смуги  $\text{Me}-\text{O}$  (~610–505  $\text{cm}^{-1}$ ).

Аналіз ІЧ-спектрів (табл. 3) у поєднанні з даними ТГА (табл. 2) демонструє, що в інтервалі 200–400 °C відбувається основна стадія термодеструкції, пов'язана з дегідратацією амоній поліфосфату, деструкцією полімерної матриці (EVA) і пентаеритриту та взаємодією мелаїну з продуктами розкладу компонентів IFR. При цьому інтенсивність та напрямки хімічних перетворень залежать від природи оксидів – мікроформа чи наноструктура.

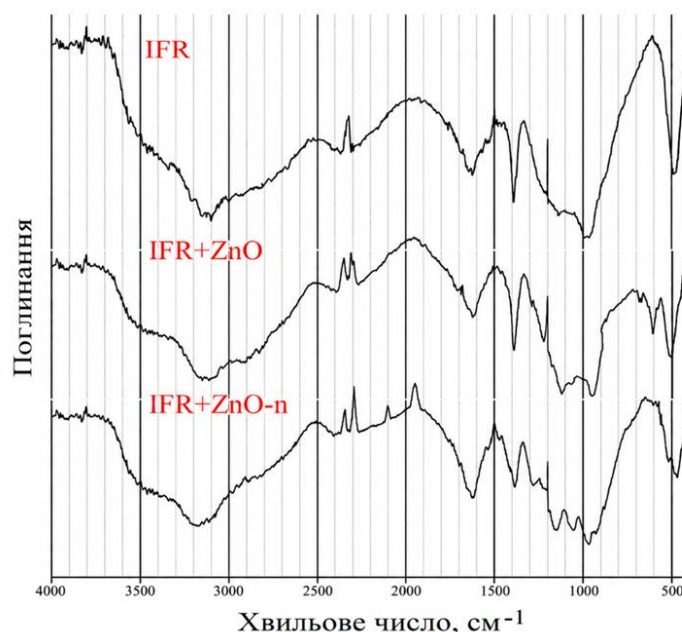


Рис. 4. ІЧ-спектри інтумесцентних систем при 400 °C:  
IFR – базовий склад (без оксидів); IFR+ZnO; IFR + ZnO-n

Таблиця 3

**Інтерпретація ІЧ-спектрів та вірогідні хімічні процеси**

| Хвильове число, $\text{см}^{-1}$ | Група / зв'язок        | Вірогідний процес                       | Зв'язок з ТГА                                   |
|----------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 3400–3450                        | O–H                    | Адсорбована вода                        | Початок дегідратації, 100–150 °C                |
| 2880–2950                        | C–H                    | Деструкція полімеру EVA та PE           | Втрата маси, 200–300 °C                         |
| 1710                             | C=O                    | Розклад EVA, реакції заміщення біля C=O | Початок карбонізації, 220–400 °C                |
| 1650, 1550                       | амідні групи           | Реакція МА з EVA (аміноліз)             | Активна деструкція МА 250–400 °C                |
| 1620–1650                        | Me–O                   | Каталітична дія ZnO                     | Зміщення $T_{\max}$ , участь у формуванні коксу |
| 1225                             | (RNH) <sub>3</sub> P=O | P–C структури                           | Стабілізація каркасу                            |
| 1050                             | P–N–C                  | Формування C–P–N каркасу                | Зниження швидкості DTG                          |
| 1200–1000                        | C–N, P–N               | Зшивання та карбонізація                | Збільшення коксового залишку                    |
| 1670–1620                        | C=C                    | Ароматизація, утворення коксу           | Стабілізація коксового шару                     |
| 610–505                          | Me–O                   | Каталітична дія ZnO                     | Зміщення $T_{\max}$ , формування коксу          |

Отримані результати (рис. 2–4, табл. 1–2) свідчать, що вплив оксидів металів на термостійкі та вогнезахисні властивості інтумесцентної системи визначається не лише їх хімічною природою, але й дисперсністю, яка впливає на інтенсивність міжфазних взаємодій та перебіг термохімічних процесів між компонентами IFR.

Встановлені відмінності між системами з  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZnO}$  вказують на різні механізми їх участі у формуванні інтумесцентного шару.  $\text{TiO}_2$  позитивно впливає на стадію початку спучення та стабілізації утвореного спіненого коксу, що відображається у більш інтенсивному розвитку пористої структури (рис. 2).

Аналіз температурних залежностей коефіцієнта спучення демонструє, що введення оксидів істотно змінює кінетику формування та стабільність коксового шару. Коефіцієнти спучення IFR, у яких присутній  $\text{TiO}_2$ , мають більші значення, ніж аналогічні для  $\text{ZnO}$ , незалежно від морфології оксиду. В той же час  $\text{ZnO}$  не забезпечує максимального об'єму, але сприяє формуванню більш структурованого та термостійкого коксового шару, що узгоджується зі значенням втрати маси (рис. 3) та кінцевим коксовим залишком (табл. 2). Для мікродисперсних оксидів встановлено, що  $\text{TiO}_2$  забезпечує максимальні значення коефіцієнта спучення у діапазоні 380–420 °C, а  $\text{ZnO}$  формує коксові шари з максимальним значенням  $K_{\max}$  при 320–450 °C.

Використання нанооксидів призводить до деякої зміни характеру спучення IFR-систем. Для  $\text{TiO}_2$ -п відзначається розширення температурного інтервалу стабільності вуглецевого коксу до ~550 °C та зростання залишкового значення  $K$  при 600 °C, що свідчить про підвищення термостійкості сформованого шару. Найбільш виражений позитивний ефект формування коксового шару встановлено для  $\text{ZnO}$ -п: значення  $K_{\max}$  зростає майже на 30% в порівнянні з  $\text{ZnO}$ , інтервал стабільності коксу збільшується до ~520 °C, а значення  $K$  при 600 °C зростає майже вдвічі.

Таким чином, нанооксиди забезпечують не лише підвищення інтенсивності спучення, але й суттєве уповільнення термоокислювальної деструкції коксового шару. При цьому  $\text{TiO}_2$  визначає максимальний рівень спучення, тоді як  $\text{ZnO}$ , особливо у наноформі, відіграє ключову роль у стабілізації структури коксу.

Узагальнені параметри ТГА (табл. 2) показують, що наномодифікація оксидів призводить до уповільнення термодеструкції, зміщення процесів розкладу у

високотемпературну область та зростання коксового залишку. Для  $\text{TiO}_2$ -n спостерігається підвищення  $T_{\text{max}}$  (з 320 до 341 °C) і  $T_{50\%}$  (з 351 до 411 °C), тоді як для  $\text{ZnO}$ -n попри зниження  $T_{\text{max}}$  (з 377 до 342 °C), фіксується максимальне зростання  $T_{50\%}$  до 423 °C, що вказує на стабілізацію матеріалу на пізніх стадіях деструкції. Одночасно зменшується швидкість розкладу ( $dW/dT_{\text{max}}$ ), що свідчить про зростання термостійкості утвореного вуглецевого коксу за рахунок участі  $\text{ZnO}$ -n, як каталізатора хімічних процесів з вірогідним вбудуванням в структуру коксового шару. Найбільш суттєвий ефект проявляється у зростанні маси коксового залишку (табл. 2), який досягає максимального значення для  $\text{ZnO}$ -n (15,3%). Підвищення коксоутворення за участю наноксидів зумовлене бар'єрним ефектом нанопоповнювачів, каталітичною карбонізацією та формуванням більш щільного теплозахисного шару.

Таким чином, застосування наноксидів забезпечує підвищення термостійкості IFR-систем, зниження швидкості їх термодеструкції та збільшення коксового залишку, що є ключовими чинниками підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних покриттів.

ІЧ-спектроскопічні дані (рис. 4, табл. 2) підтверджують, що формування термостійкого коксового шару відбувається через розвиток поліфосфатних карбонізованих структур з утворенням фосфор- і азотовмісних зв'язків. Найбільш інформативною для розрізнення продуктів термічного розпаду для досліджуваних систем є ІЧ-область 1700–800  $\text{cm}^{-1}$ , де фіксуються поглинання груп  $(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$  (1270  $\text{cm}^{-1}$ ),  $(\text{RNH})_3\text{P}=\text{O}$  (1225  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{P}-\text{N}-\text{C}$  (1050  $\text{cm}^{-1}$ ).

Аналіз ІЧ-спектрів інтумесцентних композицій APP/PE/MA/EVA в присутності і відсутності оксидів, представлених на рис. 4, дозволяє визначити чіткі смуги поглинання амідних груп  $(\text{O}=\text{C}-\text{NH}-)$  – 1650  $\text{cm}^{-1}$  та 1550  $\text{cm}^{-1}$ . Ці смуги є характеристичними і однозначно вказують на протікання реакції між меламіном і співполімером EVA. Дані цих спектрів не суперечать також припущенню про формування полімерного каркаса із C, P, N – атомів: в спектрах є присутніми характеристичні смуги  $\text{C}-\text{N}$  (1220–1020  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{P}$  (1200–1000  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{P}-\text{N}$  (1220–950  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C}-\text{C}$  (1250–1200  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{C}=\text{C}$  (1670–1620  $\text{cm}^{-1}$ ). При усій спільності ознак хімічних перетворень, спостережуваних у базовій і модифікованій системах, ІЧ-спектри коксових залишків IFR, що містять  $\text{ZnO}$ -n, демонструють більшою мірою збереження нативної структури, а відповідно й уповільнення процесів термоокислювальної деструкції інтумесцентної композиції (табл. 2).

Участь оксидів металів у термохімічних перетвореннях інтумесцентної системи реалізується через комплекс взаємопов'язаних процесів: каталіз дегідратації, етерифікації та амінолізу, промотування окислювального дегідрування з утворенням спряжених структур, а також міжмолекулярне зшивання полімерної матриці. Додатково можливе блокування реакційно-активних центрів на поверхні полімеру за рахунок формування термостабільних фрагментів з високою енергією зв'язку, що обмежує радикальні деструктивні процеси [16, 20].

У температурному діапазоні 500–600 °C визначальним є включення металовмісних фрагментів у структуру коксового залишку, що сприяє його ущільненню та підвищенню термостійкості. Одночасно реалізується міжфазне зшивання з формуванням зв'язків типу  $\text{P}-\text{N}-\text{C}$  і  $\text{C}-\text{N}$ , що забезпечує структурну цілісність шару та узгоджується зі зниженням швидкості втрати маси (рис. 3).

Суттєвим чинником є також бар'єрний ефект, який проявляється у зменшенні дифузії летких продуктів і кисню через утворений вуглецевий шар. Для наноксидів він посилюється за рахунок більш однорідного розподілу та формування щільнішої структури, що обмежує масо- та теплообмін [13].

Підсумовуючи отримані експериментальні дані з інформацією наукових джерел, слід констатувати, що дія наноксидів визначається синергетичним поєднанням трьох механізмів: каталітичної карбонізації, міжфазного зшивання та бар'єрного ефекту. Їх реалізація приводить до формування суцільного, структурно зв'язаного коксового шару типу  $\text{C}-\text{P}-\text{N}-\text{Me}$  з підвищеною термостійкістю.

Найбільш ефективною є система з наноксидом цинку, для якої поєднання високої питомої поверхні, концентрації активних центрів та інтенсивної міжфазної взаємодії забезпечує максимальну ефективність зазначених механізмів. Результати роботи обґрунтовують доцільність використання наноксиду цинку як функціонального компонента інтумесцентних систем для підвищення термостійкості та стабільності коксового шару. ZnO-п може бути рекомендований для застосування у рецептурах вогнезахисних покриттів як ефективна добавка, що забезпечує формування більш щільного та термостійкого інтумесцентного бар'єра.

**Висновки.** У роботі встановлено закономірності впливу оксидів титану та цинку у мікро- і нанодисперсному стані на процеси спучення, термодеструкції та формування коксового шару інтумесцентних систем APP/PE/MA/EVA. Показано, що  $\text{TiO}_2$  забезпечує більші значення коефіцієнта спучення, тоді як ZnO сприяє формуванню більш стабільного та термостійкого коксового шару.

Експериментально підтверджено, що застосування наноксидів підвищує термостійкість інтумесцентних систем, що проявляється у зміщенні температур деструкції у більш високотемпературну область, зниженні швидкості втрати маси та збільшенні виходу коксового залишку. Найбільш ефективною виявилася система з ZnO-п, для якої температура 50% втрати маси досягала  $423^\circ\text{C}$ , а вихід коксового залишку становив 15,3%.

ІЧ-спектроскопічний аналіз визначає формування термостійкого фосфор- і азотовмісного каркасу типу P–N–C та ароматизованих структур, відповідальних за стабільність коксового шару. Обґрунтовано, що дія наноксидів реалізується через каталітичну карбонізацію, міжфазне зшивання та бар'єрний ефект, які забезпечують формування щільного інтумесцентного шару та підвищення вогнезахисної ефективності систем.

Отримані результати демонструють доцільність використання наноксидів титану та цинку як функціональних модифікаторів інтумесцентних покриттів для підвищення їх термостійкості та ефективності вогнезахисту. Перспективи подальших досліджень пов'язані з вивченням синергетичної дії наноксидів з іншими наномодифікаторами, дослідженням довговічності покриттів після кліматичного старіння та оцінкою їх поведінки в умовах реальних пожежних сценаріїв.

## References

1. Nazrun, T., Hassan, M. K., Hasnat, M. R., Hossain, M. D., Ahmed, B., & Saha, S. (2025). A Comprehensive review on intumescent coatings: formulation, manufacturing methods, research development, and issues. *Fire*, 8(4), 155. DOI: <https://doi.org/10.3390/fire8040155>.
2. Li, Y., Cao, C.-F., Chen, Z.-Y., Liu, S.-C., Bae, J., & Tang, L.-C. (2024). Waterborne intumescent fire-retardant polymer composite coatings: a review. *Polymers*, 16(16), 2353. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16162353>.
3. Yi, L., Feng, S., Wang, Z., Ding, Y., Chu, T., & Zhuang, Y. (2024). A comprehensive model to predict the fire performance of intumescent fire-retardant coating on steel substrate. *Journal of Building Engineering*, (95), 110127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110127>.
4. Fu, A., Ulusoy, B., Ahmadi, H., Wu, H., & Dam-Johansen, K. (2025). Intumescent coatings: Comprehensive advances with a focus on inorganic-

## Література

1. Nazrun T., Hassan M. K., Hasnat M. R., Hossain M. D., Ahmed B., Saha, S. A. Comprehensive review on intumescent coatings: formulation, manufacturing methods, research development, and issues. *Fire*. 2025. No. 8 (4). Article 155. DOI: <https://doi.org/10.3390/fire8040155>.
2. Li Y., Cao C.-F., Chen Z.-Y., Liu S.-C., Bae J., Tang L.-C. Waterborne intumescent fire-retardant polymer composite coatings: a review. *Polymers*. 2024. No. 16 (16). Article 2353. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym16162353>.
3. Yi L., Feng S., Wang Z., Ding Y., Chu T., Zhuang Y. A comprehensive model to predict the fire performance of intumescent fire-retardant coating on steel substrate. *Journal of Building Engineering*. 2024. No. 95. Article 110127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110127>.
4. Fu A., Ulusoy B., Ahmadi H., Wu H., Dam-Johansen K. Intumescent coatings: Comprehensive advances with a focus on inorganic-dominant systems. *Progress*

- dominant systems. *Progress in Organic Coatings*, (199), 108939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108939>.
5. Yasir, M., Ahmad, F., Yusoff, P. S. M. M., Ullah, S., & Jimenez, M. (2019). Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Surface Engineering*, 36 (2), 1–30. DOI: <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1636536>.
6. Hafiz, T., Covello, J., Wnek, G. E., Melaiye, A., Wei, Y., & Ji, J. (2025). Intumescent coatings and their applications in the oil and gas industry: formulations and use of numerical models. *Polymers*, (17), 1923. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym 17141923>.
7. Ding, Y., Stoliarov, S., & Kraemer R. (2019). Pyrolysis model development for a polymeric material containing multiple flame retardants: Relationship between heat release rate and material composition. *Combustion and Flame*, (202), 43–57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.003>.
8. Patel, R., Chaudhary, M. L., Patel, Y. N., Chaudhari, K., & Gupta, R. K. (2025). Fire-resistant coatings: advances in flame-retardant technologies, sustainable approaches, and industrial implementation. *Polymers*, (17), 1814. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17131814>.
9. Kalafat, K. et al. (2020). Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4(10), 45–54. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.209841>.
10. Puri, R. G., & Khanna, A. S. (2016). Intumescent coatings: A review on recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, 14 (1). 1–20. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9815-3>.
11. Bourbigot, S., Sarazin, J., Samyn, F., & Jimenez, M. (2019). Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects. *Polymer Degradation and Stability*, (161), 235–244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.029>.
12. Vakhitova, L., Kalafat, K., Vakhitov, R., & Drizhd, V. (2024). Improving the fire-retardant performance of industrial reactive coatings for steel building structures. *Heliyon*, 10 (14), e34729. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon. 2024.e34729>.
13. Singh, N. B., Usman, U. L., & Abdala, A. (2025). Nanomaterials in fire protection: Innovations for enhanced safety and durability. *Nano-Structures & Nano-Objects*, (42), 101497. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2025.101497>.
- in *Organic Coatings*. 2025. No. 199. Article 108939. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108939>.
5. Yasir M., Ahmad F., Yusoff P. S. M. M., Ullah S., Jimenez M. Latest trends for structural steel protection by using intumescent fire protective coatings: a review. *Surface Engineering*. 2019. No. 36 (2). P. 1–30. DOI: <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1636536>.
6. Hafiz T., Covello J., Wnek G. E., Melaiye A., Wei Y., Ji J. Intumescent coatings and their applications in the oil and gas industry: formulations and use of numerical models. *Polymers*. 2025. No. 17. Article 1923. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym 17141923>.
7. Ding Y., Stoliarov S., Kraemer R. Pyrolysis model development for a polymeric material containing multiple flame retardants: Relationship between heat release rate and material composition. *Combustion and Flame*. 2019. No. 202. P. 43–57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.01.003>.
8. Patel R., Chaudhary M. L., Patel Y. N., Chaudhari K., Gupta, R. K. Fire-resistant coatings: advances in flame-retardant technologies, sustainable approaches, and industrial implementation. *Polymers*. 2025. No. 17. Article 1814. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17131814>.
9. Kalafat K. et al. Comparison of fire resistance of polymers in intumescent coatings. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. No. 10. P. 45–54. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.209841>.
10. Puri R. G., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2016. No. 14 (1). P. 1–20. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9815-3>.
11. Bourbigot S., Sarazin J., Samyn F., Jimenez M. Intumescent ethylene-vinyl acetate copolymer: Reaction to fire and mechanistic aspects. *Polymer Degradation and Stability*. 2019. No. 161. P. 235–244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab. 2019.01.029>.
12. Vakhitova L., Kalafat K., Vakhitov R., Drizhd V. Improving the fire-retardant performance of industrial reactive coatings for steel building structures. *Heliyon*. 2024. No. 10 (14). Article e34729. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon. 2024.e34729>.
13. Singh N. B., Usman U. L., Abdala A. Nanomaterials in fire protection: Innovations for enhanced safety and durability. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2025. No. 42. Article 101497. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2025.101497>.

14. Rabajczyk, A., Zielecka, M., Popielarczyk, T., & Sowa, T. (2021). Nanotechnology in fire protection – application and requirements. *Materials*, (14), 7849. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14247849>.
15. Salaün, F., Lemort, G., Butstraen, C., Devaux, E., & Capon, G. (2017) Influence of silica nanoparticles combined with zinc phosphinate on flame retardant properties of PET. *Polymers for Advanced Technologies*, (28), 1919–1928. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.4081>.
16. Hou, Y., Xu, Z., Chu, F., Gui, Z., Song, L., Hu, Y., & Hu, W. (2021). A review on metal-organic hybrids as flame retardants for enhancing fire safety of polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, (221), 109014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109014>.
17. Feng, Y., He, C., Wen, Y., Zhou, X., Xie, X., Ye, Y., & Mai, Y.-W. (2018). Multi-functional interface tailoring for enhancing thermal conductivity, flame retardancy and dynamic mechanical property of epoxy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Composites Science and Technology*, (160), 42–49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.03.009>.
18. Nageswara Rao, T., Naidu, T. M., Kim, M. S., Parvatamma, B., Prashanthi, Y., & Heun Koo, B. (2020). Influence of zinc oxide nanoparticles and char forming agent polymer on flame retardancy of intumescent flame retardant coatings. *Nanomaterials*, 10(1), 42. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10010042>.
19. Si, M., Feng, J., Hao, J., Xu, L., & Du, J. (2014). Synergistic flame retardant effects and mechanisms of nano-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in combination with aluminum phosphinate in poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, (100), 70–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.023>.
20. Aziz, A., & Ahmad, F. (2016). Effects from nano-titanium oxide on thermal resistance of intumescent fire retardant coating for structural applications. *Progress in Organic Coatings*, 101, 431–439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.017>.
21. Zeng, Y., Weinell, E. C., Dam-Johansen, K., Ring, L., & Kiil, S. (2020). Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars. *Progress in Organic Coatings*, (143), 105626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105626>.
22. Chaisaenrith, P., Taksakulvith, P., & Pavasupree, S., (2021). Effect of nano titanium dioxide in intumescent fireproof coating on thermal performance and char morphology. *Materials Today: Proceedings*. 2021.
14. Rabajczyk A., Zielecka M., Popielarczyk T., Sowa, T. Nanotechnology in fire protection – application and requirements. *Materials*. 2021. No. 14. Article 7849. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14247849>.
15. Salaün F., Lemort G., Butstraen C., Devaux E., Capon G. Influence of silica nanoparticles combined with zinc phosphinate on flame retardant properties of PET. *Polymers for Advanced Technologies*. 2017. No. 28. P. 1919–1928. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.4081>.
16. Hou Y., Xu Z., Chu F., Gui Z., Song L., Hu Y., Hu W. A review on metal-organic hybrids as flame retardants for enhancing fire safety of polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2021. No. 221. Article 109014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109014>.
17. Feng Y., He C., Wen Y., Zhou X., Xie X., Ye Y., Mai Y.-W. Multi-functional interface tailoring for enhancing thermal conductivity, flame retardancy and dynamic mechanical property of epoxy/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Composites Science and Technology*. 2018. No. 160. P. 42–49. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.03.009>.
18. Nageswara Rao T., Naidu T. M., Kim M. S., Parvatamma B., Prashanthi Y., Heun Koo B. Influence of zinc oxide nanoparticles and char forming agent polymer on flame retardancy of intumescent flame retardant coatings. *Nanomaterials*. 2020. No. 10 (1). Article 42. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10010042>.
19. Si M., Feng J., Hao J., Xu L., Du J. Synergistic flame retardant effects and mechanisms of nano-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in combination with aluminum phosphinate in poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 2014. No. 100. P. 70–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.023>.
20. Azi A., Ahmad F. Effects from nano-titanium oxide on thermal resistance of intumescent fire retardant coating for structural applications. *Progress in Organic Coatings*. 2016. No. 101. P. 431–439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.017>.
21. Zeng Y., Weinell E. C., Dam-Johansen K., Ring L., Kiil S. Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars. *Progress in Organic Coating*. 2020. No. 143. Article 105626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105626>.
22. Chaisaenrith P., Taksakulvith P., Pavasupree S. Effect of nano titanium dioxide in intumescent fireproof coating on thermal performance and char morphology. *Materials Today: Proceedings*. 2021.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Today: Proceedings, (47), 4207. DOI: <a href="https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.461">https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.461</a> .                                                                                                                                                                               | No. 47. Article 4207. DOI: <a href="https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.461">https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.461</a> .                                                                                                                                                                                                 |
| 23. Rodrigues, O., & Shimpi, N. G. (2024). Nanostructured flame retardants: An overview. <i>Nano-Structures &amp; Nano-Objects</i> , 39, 101253. DOI: <a href="https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101253">https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101253</a> .                                                            | 23. Rodrigues O., Shimpi N. G. Nanostructured flame retardants: An overview. <i>Nano-Structures &amp; Nano-Objects</i> . 2024. No. 39. Article 01253. DOI: <a href="https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101253">https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101253</a> .                                                               |
| 24. Rao, T. N., Naidu, T. M., Kim, M. S. et al. (2019). Influence of zinc oxide nanoparticles and char forming agent polymer on flame retardancy of intumescent flame retardant coatings. <i>Nanomaterials</i> , 10(1), 42. DOI: <a href="https://doi.org/10.3390/nano10010042">https://doi.org/10.3390/nano10010042</a> . | 24. Rao T. N., Naidu T. M., Kim M. S. et al. Influence of zinc oxide nanoparticles and char forming agent polymer on flame retardancy of intumescent flame retardant coatings. <i>Nanomaterials</i> . 2019. No. 10 (1). Article 42. DOI: <a href="https://doi.org/10.3390/nano10010042">https://doi.org/10.3390/nano10010042</a> . |

**VAKHITOV RAMIL**

Junior Researcher, Laboratory for Chemical Research of Fire Protection Means, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the NASU, Kyiv, Ukraine  
<http://orcid.org/0000-0002-9657-5743>  
Researcher ID: rid30607  
E-mail: [vahitov89@gmail.com](mailto:vahitov89@gmail.com)

**TARAN NADIYA**

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher, Laboratory for Chemical Research of Fire Protection Means, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the NASU, Kyiv, Ukraine  
<http://orcid.org/0000-0003-1043-5596>  
Scopus Author ID: 15119449100  
E-mail: [nadeqda5.09.2017@gmail.com](mailto:nadeqda5.09.2017@gmail.com)

**KALAFAT KOSTIANTYN**

PhD in Engineering Sciences, Laboratory for Chemical Research of Fire Protection Means, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the NASU, Kyiv, Ukraine  
<http://orcid.org/0000-0001-6165-0005>  
Scopus Author ID: 5719302971  
E-mail: [kalafat@nas.gov.ua](mailto:kalafat@nas.gov.ua)

**VAKHITOVA LIUBOV**

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher, Laboratory for Chemical Research of Fire Protection Means, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the NASU, Kyiv, Ukraine  
<http://orcid.org/0000-0003-1923-7895>  
Scopus Author ID: 8443383300  
E-mail: [lubovvakhitova@gmail.com](mailto:lubovvakhitova@gmail.com)

**Ramil VAKHITOV, Kostiantyn KALAFAT,  
Nadiya TARAN, Liubov VAKHITOVA**

L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry  
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

**EFFECT OF TITANIUM AND ZINC OXIDES AND THEIR NANOFORMS  
ON THE THERMAL STABILITY OF INTUMESCENT SYSTEMS**

**Purpose.** A Study of the effects of titanium ( $\text{TiO}_2$ ) and zinc ( $\text{ZnO}$ ) oxides in micro- and nanoscale forms on the processes of swelling, thermal decomposition and char layer formation in intumescent systems consisting of ammonium polyphosphate, melamine, pentaerythritol, and ethylene-vinyl acetate copolymer. The relevance of the study stems from the need to enhance the thermal stability and efficiency of fire-retardant coatings by modifying their composition with functional additives, in particular nano-oxide materials.

**Methodology.** Using thermogravimetric analysis, IR spectroscopy and scanning electron microscopy, the patterns of influence of the nature of the oxides and their dispersion on the course of thermochemical processes in the intumescent system were established.

**Findings.** It has been shown that  $\text{TiO}_2$  provides the maximum expansion coefficient and intensive char formation, whereas  $\text{ZnO}$  increases the stability of the char layer. The use of the investigated nanoscale oxides leads to a significant increase in the thermal stability of the systems, manifested in a decrease in the rate of mass loss, a shift of the decomposition temperatures into the high-temperature region, and an increase in the yield of char residue. IR spectroscopic analysis confirms the formation of a phosphorus- and nitrogen-containing framework with the development of P–N–C-type structures and aromatic fragments responsible for char stability.

**Originality.** It has been established that metal nanooxides participate in the catalytic processes of dehydration and carbonisation, and also promote interphase cross-linking of the polymer matrix and the formation of a dense three-dimensional structure in the char layer for the first time. It has been shown that the

system containing nano-zinc oxide is the most effective, providing maximum char yield and enhanced thermal stability of the intumescent layer.

**Practical value.** The feasibility of using intumescent systems modified with metal nanooxides as highly effective fire-retardant coatings has been experimentally proven and scientifically substantiated. The results obtained open up new technological approaches to the targeted regulation of the properties of fire-retardant compositions and can be used in the development of new formulations of intumescent materials with improved fire-retardant efficiency for the construction industry.

**Keywords:** intumescent coatings; titanium oxide; zinc oxide; nanooxides; thermogravimetric analysis; IR spectroscopy; carbonisation; char layer; fire protection.