

Г.І. Гуріна, К.В. Савченко*

Наноккомпозити бентоніт-органічний олігомер

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, м. Харків-002, 61002, Україна*

**Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б. І. Веркіна, Національна академія наук України,
просп. Леніна, 47, м. Харків-103, 61103, Україна
konstantin@kharkov.com, galinaiv@kharkov.com*

Запропоновано використання синтезованих інтеркаляційним методом наноккомпозитів для лакофарбових матеріалів на основі бентоніту та алкідних, поліуретанових, поліефірмідних лаків. Наведені і проаналізовані результати досліджень фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей отриманих наноккомпозитів і покриттів на їхній основі. Встановлено збільшення значень твердості покриттів та підвищення зносостійкості лакових покриттів з наноккомпозитами.

Ключові слова: наноккомпозит, бентоніт, монтморилоніт, олігомер, алкід, поліуретан, поліефірмід, твердість, зносостійкість.

Стаття поступила до редакції 18.03.2005; прийнята до друку 30.05.2005

Наноккомпозити є композиційними матеріалами, характерною рисою яких є нанометровий розмір часток хоча б одного з компонентів. Інтерес до цих об'єктів пов'язаний з результатами досліджень [1-8], що показали, що при переході від макрокристалічних до нанорозмірних часток має місце якісний стрибок фізико-хімічних параметрів речовин: температури плавлення, електронних, оптичних і коливальних характеристик мікрочасток [2], механічних, термічних і захисних властивостей композиційних матеріалів [4-6,8]. Це є наслідком прояву розмірних ефектів у системах, для яких розмір часток співпадає, наприклад, з розміром зародка нової фази, довжиною вільного пробігу електрона, розміром магнітного домену [3].

Відомі такі способи синтезу наноккомпозитів як золь-гель метод і одночасний синтез неорганічного компонента з полімеризацією *in situ* [4,5], методи радіаційно-хімічного і біохімічного синтезу в зворотних міцелях [2]. Особливий інтерес представляє метод синтезу наноккомпозитів у результаті впровадження (інтеркаляції) атомів чи іонів молекул у міжшарові проміжки неорганічних матриць шаруватої структури [9-13] у зв'язку з тим, що шаруваті алюмосилікати каолін, бентоніт (монтморилоніт), тальк традиційно використовують у лакофарбовій промисловості в якості наповнювачів для зниження вартості лакофарбових матеріалів, рівномірного розподілу пігментів по об'єму плівкоутворювального матеріалу, зміни їхніх фізико-механічних властивостей, а також додання наповненим матеріалам специфічних властивостей,

таких, наприклад, як тиксотропія.

У роботі показана можливість використання інтеркаляційного методу синтезу наноккомпозитів на основі монтморилоніту й органічних олігомерів для одержання лакофарбових матеріалів, а також представлені результати дослідження змін фізико-механічних властивостей покриттів на основі лаків, що серійно випускаються (ПФ-060, ПФ-053, ПФ-283, Е 661/38), при вмісті 1 ваг.% наночасток бентоніту, а також у залежності від концентрації наночасток бентоніту для покриттів на основі лаку ПУ 1332/25.

Фізико-механічні властивості лакофарбових матеріалів і покриттів: колір, в'язкість, масову частку нелетких речовин, твердість, зносостійкість, стійкість до удару, еластичність – визначали за стандартними методиками [14,15]. Розмір часток вихідного бентоніту і бентоніту в складі синтезованих наноккомпозитів визначали методом седиментаційного аналізу, оптичним методом за допомогою оптико-електронної системи «Міліпор» і методом просвічувальної електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопа ЕММА-2 при прискорювальній напрузі 150 000 Вольт і збільшенні 21700. Характер взаємодії макромолекул олігомерів з неорганічною матрицею бентоніту досліджували за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії [16-20] з використанням двопроменевого інфрачервоного спектрофотометра "SpecordIR-75" при масштабі реєстрації 150 мм / 100 см⁻¹. Зразки готували у вигляді тонких плівок на відколах монокристалів КВг і методом пресування зразків у порошок КВг [15].

Ідентифікацію монтморилоніту, шаруватого

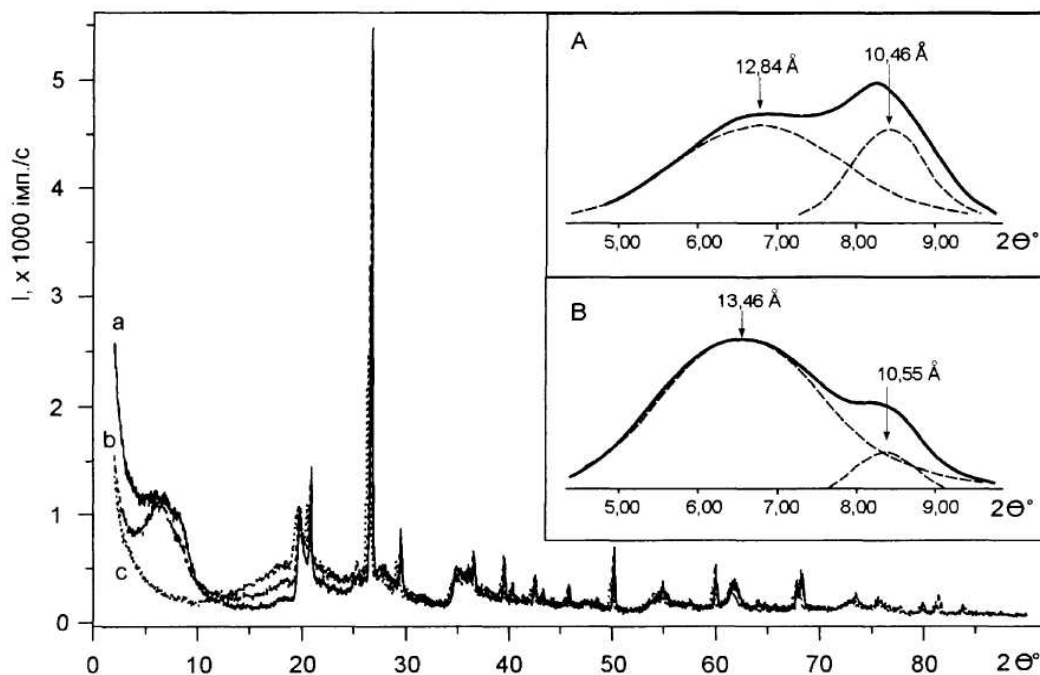


Рис. 1. Рентгенограми: вихідного монтморилоніту (крива а); інтеркальованого монтморилоніту (крива б); диспергованого монтморилоніту, інтеркальованого макромолекулами олігомера ал-кідного лаку ПФ-060 (крива с). На вставці: (А) – малокутовий пік рентгенограми вихідного зразка бентоніту; (В) – малокутовий пік рентгенограми інтеркальованого макромолекулами олігомера алкідного лаку ПФ-060. Суцільна лінія – експериментальна крива, згладжування якої проведено при мінімальній напівширині піка $0,32^\circ$ по шкалі 20° . Розраховані по методу найменших квадратів теоретичні криві піків представлені штрих-пунктирними лініями.

мінералу, що переважає в складі бентоніту, і визначення змін базальної міжплощинної відстані в кристалічній комірці монтморилоніту в результаті інтеркаляції проводили методом рентгенофазового аналізу за допомогою рентгенівського порошкового дифрактометра D-500 фірми Siemens (випромінювання Cu-K α , час накопичення 3 с, крок $0,04^\circ$). Отримані рентгенограми представлені на рис 1. У результаті рентгенографічних досліджень була встановлена ідентичність структури вивчених зразків бентоніту (рис. 1, а) структурі монтморилоніту [21]. Положення смуг на рентгенограмі монтморилоніту в області малих кутів відповідає базальним міжплощинним відстаням 12,84 Å і 10,46 Å (рис 1, вставка А). Апроксимація експериментальних кривих проведена за допомогою функції псевдо-Фойгта, як це наведено у [19]. Погрішність в експериментальному визначенні 29° складає $0,03^\circ$, що відповідає погрішності 0,03 Å у визначенні базальної міжплощинної відстані зразків бентоніту в області зазначених піків. Утворення інтеркаляційної сполуки монтморилоніту з макромолекулами олігомера алкідного лаку ПФ-060 було зафіксовано за зсувом малокутових ліній на рентгенограмах інтеркальованої сполуки (рис. 1, б) у бік малих кутів на 0,62 Å і 0,09 Å відповідно (рис. 1, вставка В). Було встановлено, що в результаті диспергування інтеркальованого монтморилоніту відбувається зникнення на рентгенограмі (рис. 1, с)

малокутового гало, що відповідають базальним міжплощинним відстаням вихідного монтморилоніту та інтеркальованої сполуки. Поява малокутових гало на рентгенограмах інтеркальованих сполук свідчить про зменшення розміру часток шаруватої матриці [22], а зникнення малокутових гало – про проходження процесу деламінації шаруватої матриці до того розміру часток монтморилоніту, що був встановлений за допомогою оптичної та електронної мікроскопії.

Характер взаємодії неорганічної матриці з молекулами органічних олігомерів був вивчений методом інфрачервоної спектроскопії. Аналіз результатів спектроскопічних досліджень зразків органічних олігомерів, вихідного монтморилоніту і його інтеркаляційних сполук дозволили встановити наступне. Для нанокомпозита на основі лаку ПФ-283 з бентонітом в області валентних коливань гідроксильних груп монтморилоніту має місце зсув смуг поглинання $\nu(\text{OH})$ у бік менших частот – від 3453 до 3425 cm^{-1} . Виявлені також зсуви смуг поглинання $\nu(\text{Si-O})$ і $\nu(\text{Al-O})$ монтморилоніту від 1050 до 1030 cm^{-1} і від 753 до 813 cm^{-1} відповідно в результаті інтеркаляції алкідного олігомера. В інфрачервоному спектрі зразка покриття з поліуретанового лаку ПУ 1332/25 виявлені смуги коливань $\nu(\text{NH})$ при 3300 cm^{-1} , $\nu(\text{амід I аром})$ при 1720 cm^{-1} , $\nu(\text{амід II аром})$ при 1533 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O аром})$ при 1200 cm^{-1} . В 14 спектрах нанокомпозита на основі

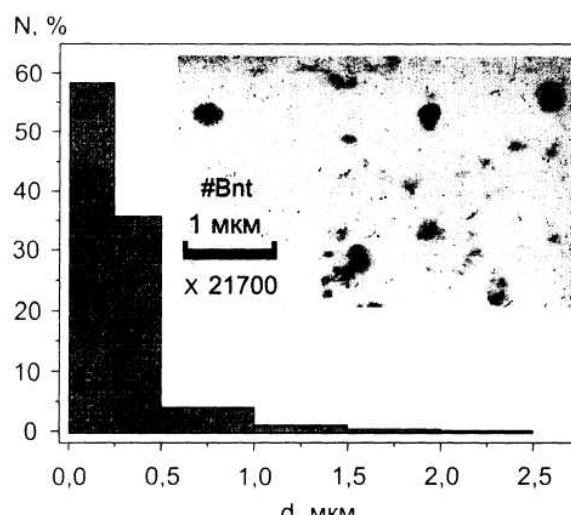


Рис. 2. Гістограма розподілу по розмірах часток інтеркальованого і диспергованого монтморилоніту. На вставці: фотографія деламінованого наноккомпозита на основі монтморилоніту, що отримана за допомогою електронного мікроскопа при збільшенні 21700.

монтморилоніту та поліуретанового лаку спостерігали широку смугу валентних коливань $\nu(\text{NH})$ і $\nu(\text{OH})$ в інтервалі $3400\text{--}3250\text{ см}^{-1}$ з максимумом при 3300 см^{-1} , смугу $\nu(\text{амід I аром})$ при 1700 см^{-1} , нову смугу при 862 см^{-1} , що відсутня в спектрі вихідного поліуретанового олігомера та монтморилоніту, смугу $\nu(\text{Si-O})$ при 522 см^{-1} і $\nu(\text{Si-O})$ при 463 см^{-1} . Подібні зміни в положенні смуг поглинання функціональних груп в інфрачервоній

області спектра характерні для випадку донорно-акцепторної взаємодії монтморилоніту з органічними молекулами [23,24].

Аналіз дисперсності зразків вихідного бентоніту методом седиментаційного аналізу показав, що ефективний радіус часток зразків складає $3,3\text{ мкм}$, а найбільш високодисперсною є фракція з розміром часток менш $0,3\text{ мкм}$, причому, зміст цієї фракції складає 5 ваг.%. Інтеркаляція і диспергування інтеркаляційної сполуки в системі монтморилоніт-алкідний олігомер призводить до зміни дисперсного складу часток. Так, розмір 93% часток диспергованого інтеркаляційного зразка склав менш $0,5\text{ мкм}$ (рис. 2). Додаткова класифікація по розмірах часток дозволила одержати зразки деламінованого наноккомпозита [5] з розміром часток за даними електронної мікроскопії менш 200 нм (рис. 2, вставка).

У системі бентоніт-органічний олігомер були вивчені фізико-механічні властивості лакофарбових матеріалів і покриттів на їхній основі. У якості органічних олігомерів були обрані два типи лаків: серія алкідних лаків ПФ-060, ПФ-283, ПФ-053 з відносно низькими значеннями твердості покриттів та поліуретановий ПУ1332/25 і поліефірімідний Е661/38 емаль-лаки з високою твердістю покриттів. Представлялося цікавим з'ясувати вплив введення наночасток бентоніту до складу різних типів лаків на зміну твердості алкідних лаків і теплостійкості електроізоляційних покриттів з попередньо високою твердістю. З цією метою були вивчені властивості алкідних лаків і наноккомпозитів на їхній основі з

Таблиця

Порівняльна характеристика фізико-технічних властивостей алкідних лаків і наноккомпозитів на їхній основі

Найменування показника	Величина показника**								
	лак ПФ-283			лак ПФ-060			лак ПФ-053		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Колір лаку за йодометричною шкалою, $\text{мг I}_2 / 100\text{ см}^3$, не темніше	130	130	130	60	30	30	130	80	80
2. Умовна в'язкість по віскозиметру типу ВЗ-246 з діаметром сопла 4 мм (ВЗ-4) при температурі $20\pm 0,5^\circ\text{C}$, с	40-60	48	53	60-80	68	69	50-70	58	60
3. Масова частка нелетких речовин, %	50 ± 2	50,8	51,3	53 ± 2	53,76	54,22	54 ± 2	55,12	55,49
4. Твердість плівки лаку по маятниковому прибору М-3, відносні одиниці, не менше	0,35	0,35	0,4	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3	0,37
5. Міцність плівки до стирання, кг/мкм , не менше	-	0,25	0,75	-	0,17	0,52	-	0,21	0,64

Примітка. Позначення стовпчиків у таблиці: 1 – із стандарту ДСТ 5470-75; 4, 7 – з ТУ У 6-00204659.081-2000; 2, 5, 8 – для зразків лаку без наночасток бентоніту; 3, 6, 9 – для зразків лаку зі змістом 1 ваг.% наночасток бентоніту.

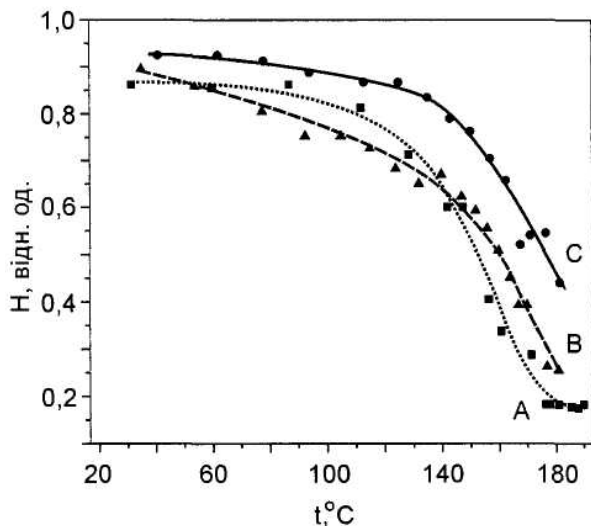


Рис. 3. Температурні залежності твердості покриттів (Я) на основі монтморилоніту та поліефірмідного емаль-лаку E661/38 в інтервалі температур 20-180° С: крива А – вихідний лак без часток бентоніту; крива В – лак з 1 ваг.% часток інтеркальованого бентоніту; крива С – лак з 1 ваг.% часток делямінованого бентоніту (нанокомпозит).

інтеркальованим бентонітом, значення яких наведені в таблиці. Аналіз наведених у таблиці фізико-технічних властивостей лаків і покриттів свідчить про те, що вивчені лакофарбові матеріали – нанокомпозити на основі інтеркальованого бентоніту й алкідних олігомерів – дозволяють одержувати покриття з підвищеною твердістю і зносостійкістю. При цьому має місце збереження стійкості покриттів до удару, що становила 50 см, еластичність покриттів залишалася незмінною і дорівнювала 1 мм. Було з'ясовано також, що при введенні до складу лаків 1 ваг.% наночасток монтморилоніту залишається незмінним час висихання покриттів при температурах 20, 60 і 80°С.

На рис. 3 представлені криві зменшення твердості (Н) поліефірмідних покриттів на основі електроізоляційного емаль-лаку E661/38, що містять бентоніт, при нагріванні зразків від 20°С до 180°С. Зразки покриттів на основі вихідного лаку (рис. 3, крива А), лаку з бентонітом (рис. 3, крива В) і лаку з делямінованим нанокомпозитом (рис. 3, крива С) мають величину твердості $H = 0,45$ відн. од. при температурах 153°С, 163°С та 180°С відповідно. Твердість покриттів при температурі 180°С вихідного лаку складає $H = 0,18$ відн. од., лаку з бентонітом – $H = 0,24$ відн. од., а для лаку з делямінованим нанокомпозитом $H = 0,45$ відн. од. Отримані результати свідчать про збільшення теплостійкості покриттів [15] з делямінованим нанокомпозитом у порівнянні з теплостійкістю покриттів на основі вихідного лаку з бентонітом і покриттів на основі вихідного лаку.

Для системи монтморилоніт-поліуретановий електроізоляційний емаль-лак ПУ 1332/25 у результаті дослідження температурних залежностей

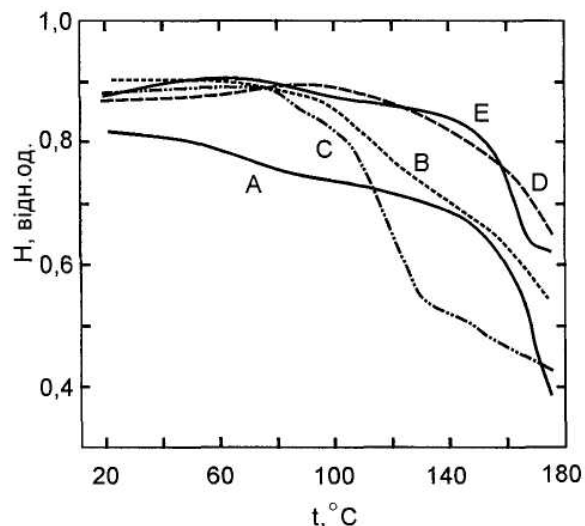


Рис. 4. Температурні залежності твердості покриттів (Я) на основі монтморилоніту і поліуретанового емаль-лаку ПУ1332/25 в інтервалі температур 20-180° С при різному вмісті бентоніту: крива А – 3%; крива В – 2,25%; крива С – 1,5%; крива Д – 0,75%; крива Е – 0,375%.

твердості поліуретанових покриттів з різним змістом бентоніту була визначена оптимальна концентрація бентоніту, при якій спостерігали найменше зниження твердості покриття при його нагріванні до 180°С (рис. 4). Дійсно, при концентрації бентоніту 0,75% (рис. 4, крива Д) величина твердості $H = 0,65$ відн. од. була отримана при температурі 180°С, тоді як при концентраціях 3%, 2,25%, 1,5% і 0,375% цю величину твердості покриттів спостерігали при 158°С, 163°С, 118°С та 170°С відповідно. Твердість покриттів зі вмістом бентоніту 0,375% при температурі 180°С складала $H = 0,62$ відн. од. (рис. 4, крива Е), для покриттів зі вмістом бентоніту 3% – $H = 0,38$ відн. од. (рис. 4, крива А). При вмісті бентоніту 2,25% твердість покриттів дорівнювала $H = 0,52$ відн. од. (рис. 4, крива В), для покриттів при вмісті наночасток 1,5% (рис. 4, крива С) твердість складала $H = 0,42$ відн. од., а при вмісті бентоніту 0,75% твердість покриттів дорівнювала $H = 0,65$ відн. од. (рис. 4, крива Д).

Таким чином, у результаті проведених нами досліджень встановлене наступне: методами рентгенографічного аналізу і ІЧ-спектроскопії встановлений факт утворення інтеркаляційних сполук у системах бентоніт-органічний олігомер; запропонований інтеркаляційний метод одержання нанокомпозитів бентоніт-органічний олігомер для лакофарбових матеріалів; виявлене збільшення твердості покриттів на основі делямінованих нанокомпозитів бентоніт-органічний олігомер як при кімнатній температурі, так і в інтервалі температур від 20° до 180°С; встановлений вплив концентрації інтеркальованого бентоніту на величину твердості (1 ваг.% бентоніту у складі покриттів збільшив значення твердості зразків покриттів на основі

алкідних лаків ПФ-060, ПФ-283 та ПФ-053 на 14,3%, 20% та 23,3% відповідно) та теплостійкості покриттів; по температурній залежності твердості покриттів визначена оптимальна концентрація наночастинок бентоніту в лаку ПУ 1332/25, що склала 0,75 ваг.%; виявлене підвищення зносостійкості покриттів на основі наноккомпозитів бентоніт-алкідний олігомер (в 3 рази при концентрації бентоніту 1 ваг.% у зразках покриттів на основі лаків ПФ-060, ПФ-283 та ПФ-053).

На закінчення висловлюємо щиро подяку

Глушко В.І. за допомогу в проведенні електронно-мікроскопічних досліджень, Баумеру В.М. за допомогу в проведенні рентгенографічних досліджень.

Гуріна Г.І. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри технології полімерних композиційних матеріалів та покриттів;

Савченко К.В. – провідний інженер.

- [1] А.Д. Помогайло. Гибридные полимер-неорганические наноккомпозиты // *Успехи химии*, 69(1), с. 60-89 (2000)
- [2] L. Genzel. Festkorperprobleme in *Advances in Solid State Physics*, Ed. J. Treusch, Braunschweig, Nieweg, vol. XIX, p. 183 (1974).
- [3] Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // *Вестник Московского университета, сер. 2, химия*, 42, сс. 300-304 (2001).
- [4] А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Наука, М. 640 с. (2000).
- [5] С.Н. Чвалун. Полимерные наноккомпозиты // *Природа*, (7), сс. 22-30 (2000).
- [6] А.А. Ревина, Е.М. Егорова. Возможности применения нанотехнологий в производстве лакокрасочных материалов и покрытий // *Химическая промышленность*, (4), сс. 28-31 (2001).
- [7] D. Yebassa, S. Balakrishnan, D. Raghavan. Next generation aerospace composites through nanotechnology // *Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference "NanoTech-2003"*, NSTI, USA. **3**, chap. 5, pp. 246-249 (2003).
- [8] D. Raghavan, S. Balakrishnan, Y. Gebrekristios. Optimizing processing conditions to influence the morphology of nanocomposite // *Technical Proceedings of the 2003 Nanotechnology Conference "NanoTech-2003"*, NSTI, USA. **3**, chap. 5, pp. 243-245 (2003).
- [9] F.R. Gamble, J.H. Osiecki, F.G. DiSalvo. Some superconducting intercalation complexes of TaS₂ and substituted pyridines // *Journal of Chemical Physics*, **55**(7), pp. 3525-3530 (1971).
- [10] В.М. Кошкин. *Известия АН Лане. ССР. Сер. физ. и техн. наук*, (6), с. 90 (1981).
- [11] J.M. Thomas. Physicochemical aspects of intercalation phenomena in *Physics and chemistry of electrons and ions in condensed matter*, Edited by J.N. Acrivos, N. Mott, A.D. Yoffe, pp. 521-543 D. Reidel Publishing Company, Hingham, MA (1984).
- [12] J.N. Acrivos. LDS intercalation with donor and acceptor molecules in *Physics and chemistry of electrons and ions in condensed matter*, Edited by J.N. Acrivos, N. Mott, A.D. Yoffe, pp. 479-520 D. Reidel Publishing Company, Hingham, MA (1984).
- [13] *Intercalation in Layered Materials*, Edited by M.S. Dresselhouse. Plenum, New York (1986).
- [14] *Лаки и краски. Методы испытаний*. Издательство стандартов, М. 167 с. (1974).
- [15] М.И. Карякина. *Испытание лакокрасочных материалов и покрытий*. Химия, М. 272 с. (1988).
- [16] Л. Беллами. *Инфракрасные спектры молекул*. ИЛ, М. 590 с. (1963).
- [17] Г.И. Гурина, В.Д. Евтушенко, Н.А. Грицкая, В.М. Кошкин. Инфракрасные спектры интеркаляционных соединений на основе диiodида свинца // *Журнал неорганической химии*, **31**(4), сс. 826-829 (1986).
- [18] N.M. Koshkin, G.I. Gurina, K.N. Savchenko. Photolysis of PbI₂ intercalation phases // *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 64, pp. 369-373 (1992).
- [19] G.I. Gurina, K.N. Savchenko. Intercalation and formation of complexes in the system of lead(II) iodide-ammonia // *Journal of Solid State Chemistry*, **177**(3), pp. 909-915 (2004).
- [20] G.I. Gurina, K.N. Savchenko. Sensitized photolysis and intercalation of PbI₂ by anilines and ammonia // *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 86(1-3), pp. 81-84 (1995).
- [21] *The encyclopedia of mineralogy. Encyclopedia of Earth sciences*, vol. **INB**. Ed. Keith Frye. Hutchinson Ross Publishing Company, Stroudsboung, Pennsylvania (1981) – є переклад: *Минералогическая энциклопедия*. Под ред. К. Фрзя: пер. с англ. Л.: Недра, 512 с. (1985).
- [22] N.M. Koshkin, E.E. Ovechkina, D.N. Tolmachev, O.N. Yurchenko, A.P. Nekrasov. Intercalation compounds formation process (X-ray examination *in situ*) // *Functional Materials*, **6**(1), pp. 77-82 (1999).
- [23] Л.Г. Литтл. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул*. Мир, М. 515 с. (1969).
- [24] Г.И. Гурина, К.В. Савченко. Интеркаляционные комплексы монтмориллонита и их взаимодействие с эпоксидными соединениями // *Теоретическая и экспериментальная химия*, **29**(1), сс. 88-91 (1993).

G.I. Gurina, K.N. Savchenko*

Bentonite-Organic Oligomer Nanocomposites

Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", 21, Frunze Str., Kharkov UA-61002, Ukraine

**B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, The National Academy of Sciences of Ukraine,
47, Lenin Ave., Kharkov UA-61103, Ukraine*

Bentonite-organic oligomer (alkyd, polyurethane, polyetherimide vanishes) nanocomposites synthesized by the intercalation method are proposed for using in composition of paintwork materials. The results of physicomechanical and physicochemical studies of the nanocomposites and the coatings on their base are presented and analysed. An increasing in the values of hardness and endurance of the coatings with nanocomposites are determined