

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

© В. В. Куренков¹, А. А. Пирязев^{1,2}, В. А. Герасин¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
E-mail: viktorkur@yandex.ru

Поступила в Редакцию 3 июля 2020 г.

После доработки 13 января 2021 г.

Принята к публикации 4 февраля 2021 г.

На различных этапах формирования нанокomпозитных покрытий с использованием органорастворимых пленкообразователей происходят изменения структуры алюмосиликатного нанонаполнителя под действием ряда факторов. Учет этих факторов необходим для разработки покрытий заданной структуры с оптимальными свойствами. В работе изучено набухание различных органоглин в чистых и технических растворителях и в растворе алкидного олигомера-пленкообразователя. Сопоставлены стабильность дисперсий органоглин в этих средах, наноструктура тактоидов органоглины в дисперсиях, наноструктура пленок отвержденных композитов на основе алкидного олигомера. Выявлены факторы, способствующие набуханию органоглин в растворе пленкообразователя и формированию интеркалированного нанокomпозита. Охарактеризовано влияние воздействия водяных паров на структуру нанонаполнителя в пленке композита (для оценки стойкости композита к воздействию влаги).

Ключевые слова: органоглина; набухание; покрытие; интеркаляция

DOI: 10.31857/S0044461821040095

Эффективным путем направленной модификации свойств полимерных материалов является введение наноразмерных наполнителей [1, 2]. Среди разнообразных типов исследуемых нанокomпозитных материалов выделяются ценными свойствами и доступностью полимер-алюмосиликатные нанокomпозиты, в которых в качестве нанонаполнителей используются глинистые минералы группы смектитов, например монтмориллонит. Частицы монтмориллонита состоят из уложенных стопками алюмосиликатных пластин толщиной ~1 нм при линейных размерах порядка 50 нм; стопки (тактоиды) в свою очередь агрегируют с образованием более крупных структурных единиц [3]. Особенности структуры и свойств полимер-алюмосиликатных нанокomпозитов достаточно подробно изучены [3–5]. Введение малых добавок монтмориллонита или чаще органоимодифицированного монтмориллонита (органоглины) в полимерный материал

позволяет значительно повысить прочность и модуль упругости материала, повысить термостойкость, снизить газо- и паропроницаемость материала. В связи с этим одной из перспективных областей практического применения полимер-алюмосиликатных нанокomпозитов является получение наномодифицированных покрытий для антикоррозионной защиты металлов.

Считается, что улучшение защитных свойств антикоррозионных покрытий при введении органоглин достигается за счет снижения проницаемости покрытий по воде, кислороду и другим коррозионным агентам, чему способствуют пластинчатая форма частиц глины, их наноразмеры при большом размерном факторе и возможность планарной ориентации частиц наполнителя в плоскости покрытия [6]. Показано снижение газо- и паропроницаемости покрытий в 2–4 раза при введении до 5% органоглин, а также снижение скорости коррозии металла под покрытием

и увеличение стойкости покрытий в коррозивных средах [7–10]. Кроме того, при этом достигается повышение твердости, прочности, износостойкости и других свойств покрытия [7, 8, 11].

Формирование таких нанокомпозитных полимерных покрытий часто осуществляется из суспензии наполнителей в растворе пленкообразователя (метод получения нанокомпозитов смешением в растворе [2, 3]), при этом важным фактором является способность смектитов набухать в растворителях, значительно увеличивая свой объем или образуя стабильную коллоидную дисперсию. Природный монтмориллонит набухает в воде, но почти не набухает в неполярных растворителях; органоглины набухают в органических растворителях, степень их набухания в конкретном растворителе определяется структурой и количеством введенного в органоглину модификатора, обычно катионного ПАВ.

В результате анализа литературных данных [12–14] установлено, что при совмещении глин или органоглин с растворителями одновременно происходят разные (хотя и взаимосвязанные) процессы, параметры которых целесообразно учитывать независимо:

— увеличение размеров макропор между тактоидами [12], что сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы, т. е. собственно набуханием глины (органоглины), в некоторых случаях возможно формирование стабильной дисперсии;

— интеркаляция растворителя в межслоевое пространство тактоида [13] — при этом увеличивается расстояние между алюмосиликатными пластинами в тактоиде, в предельном случае образуется эксфолированная система.

При получении нанокомпозита смешением в растворе глина или органоглина вводится в раствор полимера (или олигомера). В растворе алюмосиликатные пластины раздвигаются, и в пространство между пластинами легко проникает полимер; при улетучивании растворителя пластины вновь сближаются, и полимер оказывается «защемленным» между алюмосиликатными пластинами. В связи с этим для получения нанокомпозитов важны оба указанных процесса — и набухание (для обеспечения равномерного распределения алюмосиликатного нанонаполнителя в объеме получаемого композита), и интеркаляция (для облегчения проникновения полимера в межслоевое пространство нанонаполнителя). В связи с этим сравнительные исследования набухания монтмориллонита и различных органоглин в технических растворителях и в растворах пленкообразователей (полимеров и олигомеров) представляют значительный практический интерес.

Алкидные пленкообразователи широко применяются в лакокрасочной промышленности, что связано с сочетанием их невысокой стоимости, универсальности, простоты нанесения и хороших свойств покрытий (блеск, адгезия, эластичность, атмосферостойкость) [15, 16]. При введении органоглин в алкидные лакокрасочные материалы [16, 17] в ряде случаев обеспечивается улучшение физико-механических характеристик покрытий и повышение их стойкости в коррозивных средах. Однако в литературных источниках недостаточно информации о взаимосвязи набухания органоглин в растворе алкидного олигомера, структуре и свойствах формирующихся покрытий.

Было показано [18], что модификация органоглинами лакокрасочного материала на основе пентафталевого алкидного олигомера позволяет обеспечить улучшение ряда эксплуатационных характеристик покрытий при условии формирования в отвержденном покрытии структуры интеркалированного нанокомпозита (а не традиционного микрокомпозита). Наноструктура композита в таких системах зависит от большого числа факторов, в частности, от совместимости органоглины как с олигомером, так и с используемой системой растворителей. Общих закономерностей, позволяющих прогнозировать структуру формирующихся покрытий с учетом физико-химических характеристик исходной системы пленкообразователь–растворители–органоглина, к настоящему времени не сформулировано, поэтому актуальны исследования таких многокомпонентных систем.

Цель работы — сравнительная оценка органоглин различного состава как нанодобавок для формирования нанокомпозитных покрытий на основе органорастворимых алкидов с учетом изменений структуры частиц органоглин при их набухании (в растворителях и в растворе олигомера) и при отверждении композитных покрытий.

Экспериментальная часть

В качестве алюмосиликатных добавок (нанонаполнителей) использовались (табл. 1): природный натриевый монтмориллонит Cloisite Na⁺ с емкостью катионного обмена (ЕКО) 95 мэкв/100 г; органоглины марки Cloisite (Southern Clay); органоглина Н0.25 с пониженным содержанием модификатора, лабораторно полученная по общепринятой методике [19].

Модельный пленкообразователь — лак ПФ-060 ЛЮКС (раствор в летучих органических растворителях пентафталевого алкидного олигомера, содержание нелетучих веществ 51 мас%, ТУ 2311-027-59344679–2013, ООО «Радуга-синтез»). При

Таблица 1
Алюмосиликатные нанонаполнители, использованные в экспериментах

Наполнитель	Катион модификатора (ПАВ)	Содержание ПАВ*
Cloisite Na ⁺	Нет	0
Cloisite 10A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HT} \end{array}$	1.25
Cloisite 25A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \\ \qquad \\ \text{HT} \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	1.0
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1.0
H0.25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \end{array}$	0.25
Cloisite 15A**	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	1.25

* В долях от емкости катионного обмена исходного натриевого монтмориллонита.

** В некоторых опытах дополнительно использовалась органоглина Cloisite 20A, близкая по характеристикам к Cloisite 15A, но с содержанием ПАВ, соответствующим емкости катионного обмена исходного монтмориллонита (т. е. органоглина без сверхэквивалентного модификатора).

отверждении вначале улетучиваются растворители, затем происходит окислительная полимеризация олигомера под действием кислорода воздуха.

В работе использовались растворители *o*-ксилол, *n*-ксилол, *n*-декан (все — х.ч., АО «ЭКОС-1»), уайт-спирит (ГОСТ 3134–78 «Уайт-спирит. Технические условия», ООО «Химпродукт-Балахна»), сольвент нефтяной (ГОСТ 10214–78 «Сольвент нефтяной. Технические условия», ООО «Химпродукт-Балахна»). Методом ИК-спектроскопии установлено, что основным компонентом использованного образца сольвента нефтяного является *o*-ксилол, основным компонентом уайт-спирита — алифатические углеводороды преимущественно фракций C₈–C₁₀. Алкидный лак ПФ-060 содержал в качестве растворителя смесь уайт-спирита и *o*-ксилола в соотношении ~1:1 мас.

Образцы дисперсий глин в лаке ПФ-060 (3 мас%) были получены смешением в лабораторном бисерном диспергаторе в течение 90 мин, частота вращения вала 910 мин⁻¹. Для доведения полученных материалов до рабочей вязкости [для нанесения лакокрасочных материалов кистью по ГОСТ 9.105–80 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС).

Покртия лакокрасочные. Классификация и основные параметры методов окрашивания] к дисперсиям добавляли растворитель (уайт-спирит), после разбавления содержание нелетучих веществ в материалах составило 42 мас%.

В качестве параметра оценки совместимости органоглин с растворителем или с раствором олигомера принят седиментационный объем органоглины в дисперсии. Для определения седиментационного объема приготовленную дисперсию известной концентрации помещали в градуированный мерный цилиндр, встряхивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 120 (дисперсии в растворе олигомера) или 45 сут (дисперсии в растворителе). В течение этого времени седиментация практически прекращалась, и наблюдалась резкая граница между слоем набухшей глины (нижний слой) и прозрачным слоем растворителя или раствора олигомера (верхний слой). Седиментационный объем рассчитывали как отношение объема слоя набухшей глины к массе глины в образце (в цилиндре).

Покртия наносили кистью на подложку и отверждали при комнатной температуре в течение 7 дней.

Для получения свободных пленок покрытия наносили на фторопластовую подложку, которая после отверждения покрытия легко отделялась.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) композитов (до и после отверждения) проводили на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-2 в режиме съемки «на отражение» с модернизированной коллимацией. В установке используется излучение медного анода CuK_α ($\lambda = 0.1542$ нм), монохроматизированное графитовым монокристаллом.

Для изучения структуры дисперсий глин в растворителях использовали фотодифрактограммы, полученные на установке Xenocs XeuSS SAXS/WAXS System (источник Genix3D, детектор Pilatus 300k, излучение CuK_α). Дисперсии снимали в капиллярах из бор-силикатного стекла, имеющего низкий коэффициент поглощения рентгеновских лучей. Расстояние образец–детектор составляло около 1.5 м, калибровка данного расстояния произведена с использованием бегената серебра в качестве калибровочного стандарта. Интегрирование двумерных дифрактограм проводили при помощи программного пакета, созданного в программной среде Igor Pro.

Обсуждение результатов

В соответствии с поставленной задачей исследования изучали последовательно изменение структуры

исходных частиц органоглины: при формировании дисперсии в растворителях, при формировании дисперсии в растворе олигомера и при отверждении нанокompозитного покрытия, при воздействии влаги на композит после отверждения.

В качестве характеристики набухания органоглин в растворителях определяли их седиментационные объемы в химически чистых растворителях и в технических растворителях, применяемых для получения алкидных лаков.

Больше всего органоглины набухают в нефтяном сольвенте (рис. 1), набухание в уайт-спирите значительно меньше. Это может быть связано с большим поверхностным натяжением *o*-ксилола (в том числе большей компонентой поверхностного натяжения, обусловленной ван-дер-ваальсовым взаимодействием [20]) и другими факторами.

Максимальным седиментационным объемом характеризуется органоглина с модификатором, содержащим две длинные алифатические цепи (Cloisite 15A). Органоглины Cloisite 30B и Cloisite 25A (с модификаторами другой структуры) во всех испытанных растворителях набухают значительно меньше. Глина Cloisite 10A содержит ароматическое кольцо в структуре модификатора, что обуславливает ее хорошее набухание в ароматических растворителях (по-видимому, за счет дисперсионного взаимодействия с поляризацией электронных облаков аромати-

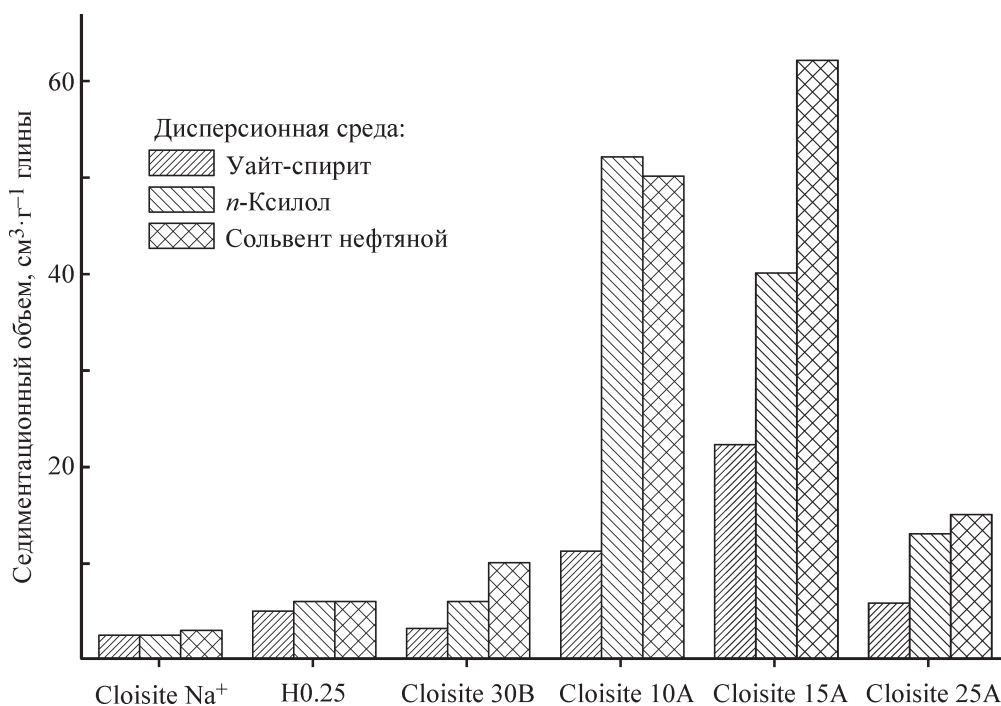


Рис. 1. Седиментационный объем органоглин в углеводородных растворителях.

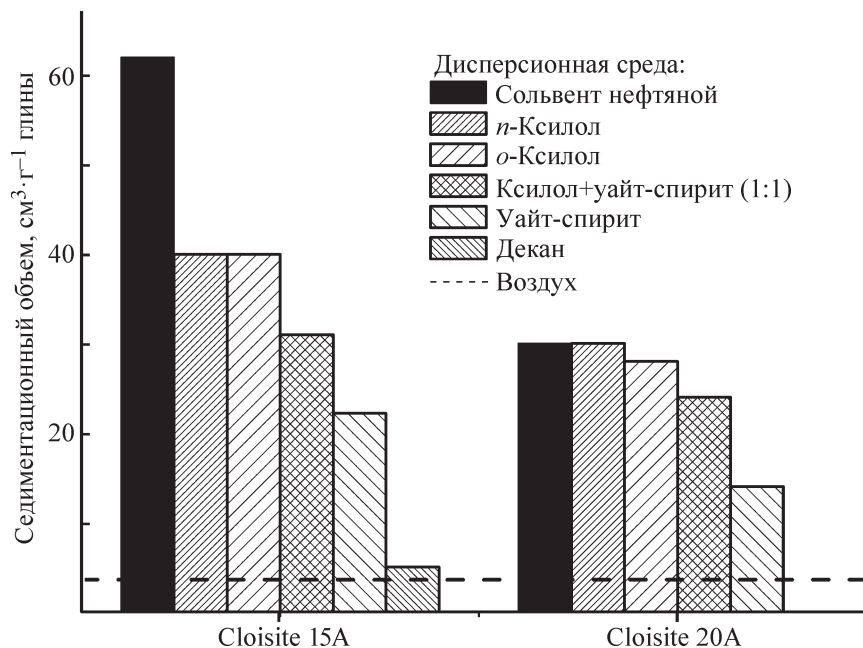


Рис. 2. Седиментационный объем выбранных органогилин в чистых, технических и смесевых растворителях.

ческих колец) и плохое – в алифатическом растворителе уайт-спирите.

Дополнительно были проведены испытания с использованием органогины Cloisite 20A с таким же двухцепным модификатором, как и у органогины Cloisite 15A, но в количестве 1 ЕКО (рис. 2).

Седиментационный объем органогины Cloisite 15A больше, чем Cloisite 20A (во всех использованных растворителях, включая смесевой), что связано с содержанием в этой органогине сверхэквивалентного количества модификатора, способствующего увеличению дзета-потенциала пластин глины и их электростатическому отталкиванию [21]. Набухание Cloisite 15A в техническом растворителе уайт-спирите больше, чем в чистом н-декане, по-видимому, это связано с наличием в уайт-спирите примесей ароматических соединений.

Таким образом, модификация монтмориллонита двухцепным алифатическим ПАВ обеспечивает эффективную гидрофобизацию поверхности монтмориллонита — достигается высокая совместимость органогины как с алифатическим, так и с ароматическим углеводородными растворителями, причем увеличение содержания такого модификатора в органогине (выше 1.0 ЕКО) способствует большему набуханию органогины.

Наноструктура тактоидов органогины Cloisite 15A в растворителях была охарактеризована методом малоугловой дифракции рентгеновского излучения (рис. 3).

Несмотря на значительные различия химической природы использованных растворителей (уайт-спирита и сольвента нефтяного), тактоиды в дисперсиях характеризуются очень близкими межплоскостными расстояниями: во всех случаях наблюдается два порядка отражения, межплоскостное расстояние 47–49 Å. Это согласуется с литературными данными набухания подобных органогилин в ароматических углеводородах [22] и соответствует, по-видимо-

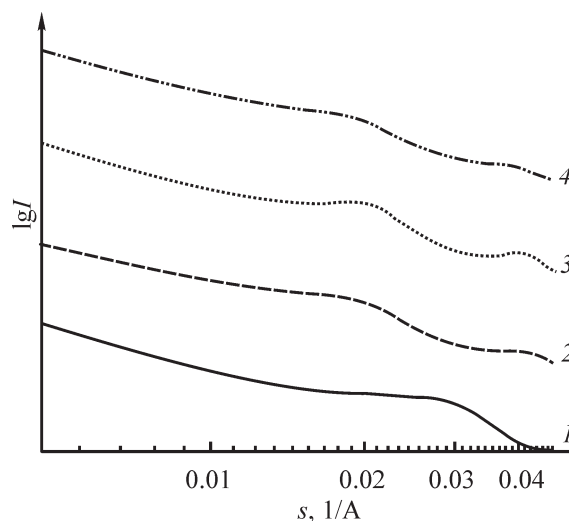


Рис. 3. Дифрактограммы дисперсий органогины Cloisite 15A в углеводородных растворителях.

1 — н-декан, 2 — уайт-спирит, 3 — сольвент нефтяной, 4 — сольвент нефтяной и уайт-спирит (смесь 1:1 мас.).

му, формированию двойных парафиновых слоев в межпакетном пространстве органоглины [19].

В чистом алифатическом растворителе (н-декане) органоглина Cloisite 15A образует слабо ориентированные тактоиды со средним межплоскостным расстоянием 35 Å. В литературе сообщаются аналогичные межплоскостные расстояния при набухании органоглин в растворителях, плохо совместимых с модификаторами [23]. Таким образом, даже незначительные примеси ароматических, циклических и других соединений, присутствующие в уайт-спирите, оказывают существенное влияние на набухание органоглины в этом растворителе.

Для оценки набухания наполнителей в растворах олигомера были определены седиментационные объемы дисперсий органоглин в исходном растворе алкидного олигомера и дисперсий органоглин в растворе олигомера после доведения до рабочей вязкости добавлением алифатического растворителя.

По величинам седиментационного объема в растворе алкидного олигомера (рис. 4) нанонаполнители можно условно разделить на две группы: набухающие в данной среде (седиментационный объем в исходном растворе более $50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) и ненабухающие (седиментационный объем менее $20 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$). Наибольшими значениями седиментационного объема характеризуются Cloisite 25A и Cloisite 15A, содержащие алифатические модификаторы в количестве соответственно 1.0 и 1.25 ЕКО. Малыми значениями седиментационного объема характеризуются природный монтмориллонит, H0.25 — органоглина с низким содержанием модификатора (0.25 ЕКО), а также органоглина Cloisite 30B, отличающаяся мень-

шей гидрофобностью ввиду наличия в модификаторе гидроксильных групп.

При добавлении в дисперсии алифатического растворителя седиментационные объемы всех глин уменьшаются. Это можно объяснить исходя из следующих соображений. Седиментационный объем характеризует концентрацию органоглины, при которой формируется трехмерная сетка, препятствующая дальнейшей агрегации и седиментации частиц. Концентрация олигомера в исходном растворе очень высокая (~50 мас%), поэтому неизбежно взаимодействие молекул олигомера с формированием надмолекулярных структур. Также происходит взаимодействие (физическая сорбция) молекул олигомера с поверхностью глины (в противном случае частицы глины коагулировали бы с выпадением в плотный осадок, что и наблюдается в случаях ненабухающих глин). Логично предположить, что трехмерная сетка наполнителя в таких дисперсиях формируется не непосредственными контактами частиц органоглины, но их контактами через прослойки сорбированных молекул олигомера (или их агломератов). Это позволяет объяснить и очень высокие значения седиментационного объема органоглин Cloisite 15A и Cloisite 25A: рассчитанные объемные доли органоглины в дисперсиях составляют менее 0.2%. Взаимодействие олигомера с органоглиной происходит в условиях интенсивного диспергирования (в бисерном диспергаторе), т. е. адсорбция происходит на отдельных алюмосиликатных пластинах или тактоидах малого размера, после чего сорбционные слои олигомера могут препятствовать агрегации образовавшихся частиц. Наибольшее значение седимен-

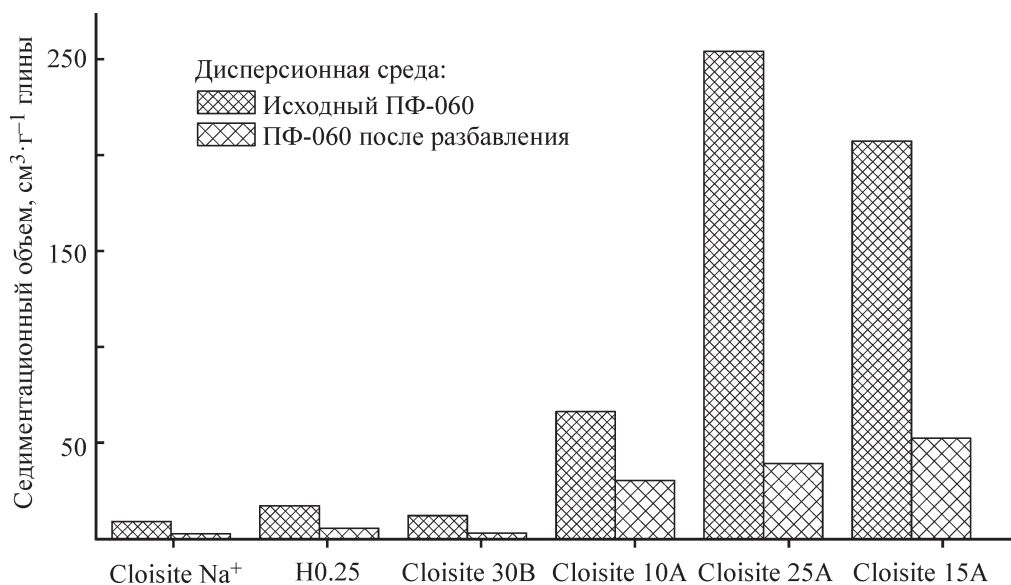


Рис. 4. Седиментационный объем органоглин в растворах алкидного олигомера.

тационного объема органоглины Cloisite 25A в неразбавленном лаке, таким образом, можно объяснить тем, что ввиду разветвленной структуры модификатора (табл. 1) вокруг частиц Cloisite 25A формируется наиболее «толстый» слой сорбированных молекул олигомера.

При разбавлении такой системы алифатическим растворителем (при снижении концентрации раствора) уменьшаются размеры надмолекулярных образований олигомера, и часть сорбированных на органоглине молекул олигомера переходит с поверхности органоглины в объем раствора (смещается сорбционное равновесие), что приводит к уменьшению толщины прослоек олигомера между частицами органоглины. Кроме того, увеличение доли низкомолекулярных алифатических соединений в растворе может приводить к уменьшению размеров клубков олигомера и к уменьшению набухания органоглины. Все эти факторы способствуют уменьшению седиментационного объема органоглины в дисперсии.

Из представленных данных можно заключить, что для применения в композиции с органорастворимым пленкообразователем оптимальна органоглина, модифицированная двухцепным алифатическим ПАВ в количестве более 1.0 ЕКО (Cloisite 15A), которая отличается хорошей совместимостью и с алкидным олигомером, и с применяемыми растворителями.

Наноструктуру тактоидов органоглины в дисперсиях и в свободных пленках отвержденных покры-

тий, т. е. интеркаляцию растворителя и олигомера в межслоевое пространство тактоидов, исследовали методом РСА (рис. 5).

Структура тактоидов ненабухающих глин сохраняется и в дисперсиях, и в отвержденных пленках (форма и положение рефлексов не изменяются). Наблюдается незначительная интеркаляция полимерных цепей в межплоскостное пространство природного монтмориллонита (Cloisite Na⁺), несмотря на очень малый седиментационный объем монтмориллонита в растворе олигомера. Пентафталевый олигомер имеет сложную структуру и включает как неполярные фрагменты (остатки жирных кислот), так и полярные фрагменты (сложноэфирные и гидроксильные группы). По-видимому, некоторые полярные группы олигомера обладают достаточной подвижностью для незначительного проникновения в межплоскостное пространство монтмориллонита.

Ненабухающие глины в дисперсиях становятся рентгеноаморфными (вероятно, вследствие разориентации алюмосиликатных пластин), структура отвержденных композитов с этими наполнителями зависит от состава органоглины.

В покрытии с Cloisite 15A формируется интеркалированный нанокомпозит с хорошо упорядоченными тактоидами, межплоскостное расстояние около 42 Å. Такая дифракционная картина характерна для нанокомпозитов на основе полиолефинов с органоглинами, содержащими двухцепные алифатические

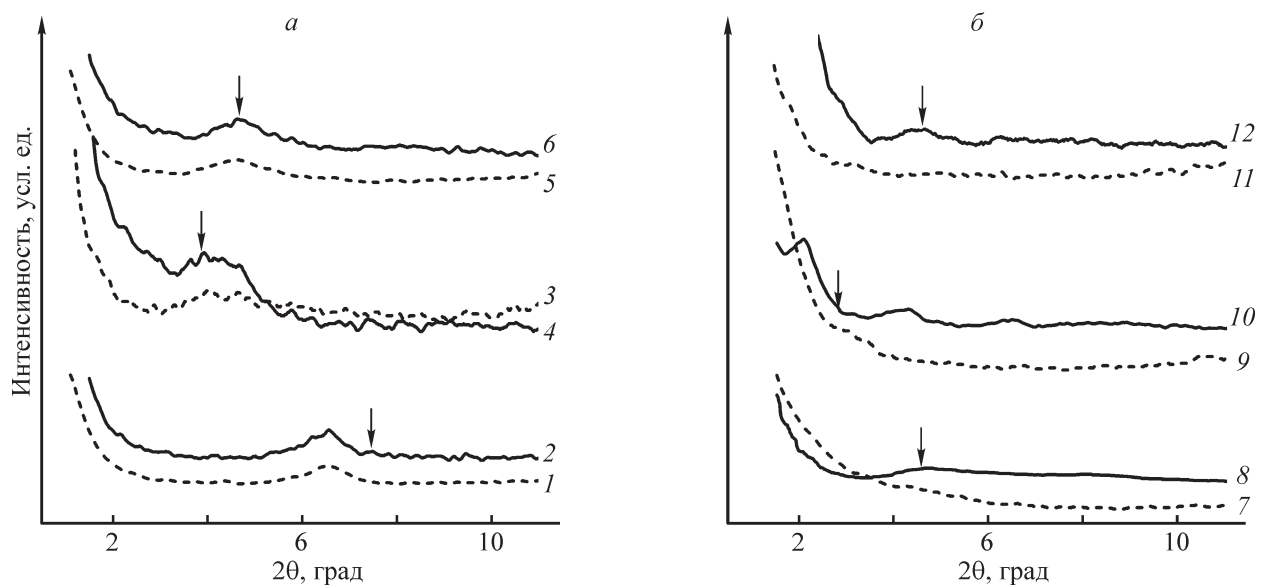


Рис. 5. Дифрактограммы композиций до отверждения (штриховые линии 1, 3, 5, 7, 9, 11) и отвержденных композитных пленок (сплошные линии 2, 4, 6, 8, 10, 12), содержащих нанонаполнители.

a — ненабухающие глины Cloisite Na⁺ (1, 2), H0.25 (3, 4) и Cloisite 30B (5, 6); *б* — набухающие глины Cloisite 10A (7, 8), Cloisite 15A (9, 10) и Cloisite 25A (11, 12).

Стрелками показано положение базального рефлекса воздушно-сухой глины (для глин Cloisite — данные производителя).

модификаторы [7, 19]. Значительная степень интеркаляции, вероятно, объясняется высокой подвижностью цепей олигомера при формировании нанокompозита.

В покрытии с Cloisite 10A формируется микрокомпозит — межплоскостное расстояние органоглины в пленке такое же, как у воздушно-сухой органоглины. Можно предположить, что Cloisite 10A не отличается хорошей совместимостью с олигомером, и значительное набухание в растворе олигомера объясняется присутствием ароматического растворителя (*o*-ксилола); после улетучивания растворителей восстанавливается структура тактоидов, характерная для воздушно-сухой органоглины (без прослоек олигомера). По-видимому, на ранних стадиях отверждения гибкоцепной полимер, содержащий некоторое количество растворителей (действующих как пластификаторы), имеет достаточно высокую подвижность цепей. В результате ван-дер-ваальсового взаимодействия пластины органоглины стремятся организовать в стопки и «выдаввливают» пластифицированный полимер из межплоскостного пространства. Структура формируемого композита определяется термодинамическими параметрами системы и скоростью изменения вязкости среды при удалении растворителя и отверждении олигомера.

Межплоскостное расстояние органоглины Cloisite 25A в покрытии совпадает с межплоскостным расстоянием воздушно-сухой органоглины, однако интенсивность рефлекса низкая (близка к уровню шума дифрактограммы), что может свидетельствовать о формировании преимущественно эксфолиированного нанокompозита (если силы ван-дер-ваальсового взаимодействия оказались недостаточны для организации в тактоиды алюмосиликатных пластин, окруженных сорбционным слоем олигомера).

Для обеспечения наилучших характеристик покрытия (в частности, максимального снижения газо- и паропроницаемости) необходимо обеспечить ориентацию пластин нанонаполнителя в плоскости покрытия [6]. Степень ориентации частиц наполнителя в покрытии зависит от размеров и формы частиц, скорости сдвига при нанесении, вязкости и скорости отверждения лакокрасочного материала.

Для оценки ориентации частиц органоглины в отвержденных алкидных покрытиях использовали фотометод дифракции рентгеновского излучения (при проведении экспериментов первичный пучок рентгеновского излучения был направлен в торец пленки); по данным полученных фотодифрактограмм были рассчитаны параметры ориентации (табл. 2) (при полностью хаотической ориентации частиц

Таблица 2

Параметры ориентации органоглин в плоскости пленки нанокompозита

Наполнитель	Параметр ориентации $\cos^2\theta$
H0.25	0.41–0.43
Cloisite 10A	0.39–0.45
Cloisite 15A	0.42–0.45
Cloisite 30B	0.43–0.47

$\cos^2\theta = 0.33$, при идеальной ориентации частиц $\cos^2\theta = 1$).

При нанесении покрытия кистью скорость деформации материала невысокая, при этом достаточно высокая вязкость материала препятствует ориентации частиц в пленке под действием гравитации. Поэтому закономерно, что степень ориентации частиц в полученных покрытиях сравнительно невысокая ($\cos^2\theta = 0.39–0.47$; для сравнения, при получении пленок прессованием расплава нанокompозита достигаются значения параметра ориентации $\cos^2\theta \approx 0.8$ [7]). Обеспечить повышение степени ориентации частиц в покрытии можно варьированием способа и условий нанесения. Следует отметить, что параметры ориентации частиц в исследованных образцах примерно одинаковы, т. е. характер набухания органоглины и степень интеркаляции полимера и растворителя не оказывают существенного влияния на ориентацию пластин в покрытии.

Монтмориллонит является гидрофильным минералом и отличается значительной склонностью к сорбции воды. Органомодификация монтмориллонита позволяет значительно снизить его гидрофильность и гигроскопичность, однако даже в органоглинах (воздушно-сухих) обычно содержится 2–3% воды [19]. При этом поглощение воды полимерным (лакокрасочным) покрытием — нежелательный процесс, сопровождающийся снижением стойкости покрытия к атмосферным воздействиям и защитных свойств покрытия. Поэтому необходимо оценить возможный вклад органоглины в изменение стойкости покрытия к воздействию влаги. Для этого методом РСА определили структуру свободных пленок композитов — воздушно-сухих (после кондиционирования при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности $50 \pm 5\%$) и после экспозиции в атмосфере 100%-ной влажности в течение 7 сут (рис. 6).

В результате воздействия водяного пара на покрытие с Cloisite Na⁺ рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию воздушно-сухого природного монтмориллонита, смещается в малоугловую область

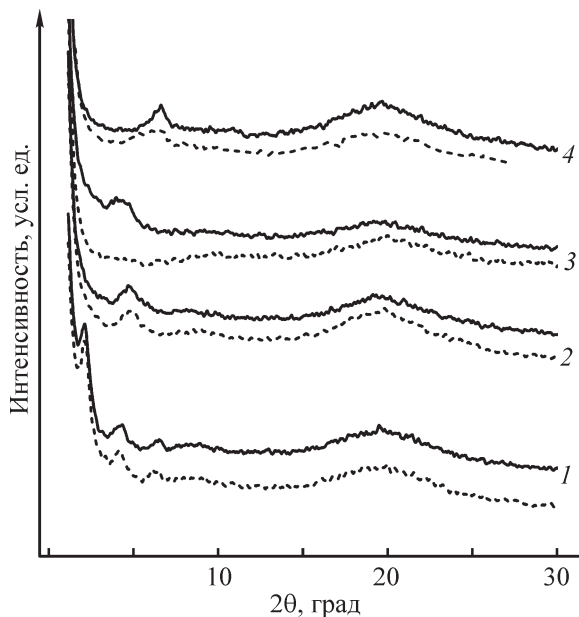


Рис. 6. Дифрактограммы пленок нанокompозитов.

Сплошные линии — исходные воздушно-сухие пленки, штриховые линии — пленки после экспозиции в атмосфере 100%-ной влажности (1 — Cloisite 15A, 2 — Cloisite 30B, 3 — H0.25, 4 — Cloisite Na⁺).

и уширяется, что свидетельствует о разориентации алюмосиликатных пластинок и об увеличении среднего межплоскостного расстояния в тактоидах, т. е. о сорбции воды на активных центрах алюмосиликатной поверхности в межслоевом пространстве и о гидратации межслоевых катионов. Этим же (разориентацией пластинок в результате сорбции воды) объясняется исчезновение базального рефлекса органоглины H0.25 на дифрактограмме соответствующей пленки. По-видимому, содержащиеся в незначительном количестве в органоглине четвертичные аммониевые катионы неравномерно распределены по алюмосиликатным поверхностям; тогда сорбция воды также протекает неравномерно, поэтому при набухании глины нарушается геометрический порядок в тактоиде.

Органоглина Cloisite 15A (содержащая 1.25 ЕКО ПАВ) полностью сохраняет структуру при экспозиции в атмосфере 100%-ной влажности, т. е. сорбция воды глиной незначительна. Органоглина Cloisite 30B (содержащая 1.0 ЕКО ПАВ) также сохраняет структуру, несмотря на большую гидрофильность модификатора. По данным работы [24], глина, содержащая 0.64 ЕКО ПАВ, набухает в воде (межплоскостное расстояние глины увеличивается на $\sim 2.5 \text{ \AA}$).

Таким образом, необходимое условие для исключения избыточной сорбции воды нанокompозитным

покрытием — глина должна быть модифицирована катионным ПАВ в количестве, соответствующем не менее 1 ЕКО исходной глины.

Для оценки стойкости нанокompозитных покрытий к воздействию коррозионно-активной среды провели ускоренные коррозионные испытания погружением в 3%-ный водный раствор NaCl с учетом требований ISO 17872 «Лаки и краски. Руководство по нанесению надрезов на покрытиях металлических панелей для коррозионных испытаний». Продолжительность экспозиции составила 360 ч, толщина покрытий 80–90 мкм. Результаты испытаний показали, что введение органо-модифицированных глин Cloisite 15A и Cloisite 30B способствует повышению стойкости покрытия к воздействию коррозионно-активной среды (в течение испытаний не происходило разрушения покрытия), при этом на образце с покрытием, содержащим органоглину Cloisite 15A, площадь дефектов была меньше. После испытаний образцов с другими органоглинами и эталонного образца (покрытия без органоглины) наблюдалось отслаивание (разрушение) покрытий. Таким образом, при формировании интеркалированного нанокompозита обеспечивается стойкость алкидного покрытия к воздействию коррозионно-активной среды.

Выводы

Изучена взаимосвязь набухания глин в растворителях и в растворах олигомеров и наноструктуры композитов, формирующихся из них. Значительное набухание органоглины в растворе олигомера является необходимым, но недостаточным условием формирования нанокompозита. При использовании глин, не набухающих в растворе олигомера, формируется традиционный микрокомпозит. Для формирования нанокompозитов из растворов олигомеров необходимо применение органоглин с хорошей совместимостью как с используемой системой растворителей, так и с пленкообразователем, при этом рационален учет набухания органоглины и интеркаляции органических молекул в межслоевое пространство органоглины.

Для обеспечения высокой стойкости алюмосиликатного нанокompозита к воздействию агрессивных сред необходимо использовать органоглины, формирующие в покрытии структуру интеркалированного нанокompозита, при этом на поверхности органоглины все активные центры должны быть закрыты адсорбционным слоем катионного ПАВ (т. е. содержание модификатора должно быть равно или больше емкости катионного обмена исходной глины).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Куренков Виктор Владиславович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3499-1503>
Пирязев Алексей Андреевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4782-1661>
Герасин Виктор Анатольевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2970-1121>

Список литературы

- [1] Nasir A., Kausar A., Younus A. A review on preparation, properties and applications of polymeric nanoparticle-based materials // Polym.-Plast. Technol. 2015. V. 54. N 4. P. 325–341. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.958780>
- [2] Šupová M., Gražyna S.M., Karla B. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A review // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3. N 1. P. 1–25. <https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136>
- [3] Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В., Куличихин В. Г., Карпачева Г. П., Тальрозе Р. В., Кудрявцев Я. В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокompозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 303–332 [Gerasin V. A., Antipov E. M., Karbushev V. V., Kulichikhin V. G., Karpacheva G. P., Talroze R. V., Kudryavtsev Y. V. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: From structural materials to high-tech applications // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. N 4. P. 303–332. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004322>].
- [4] Theng B. K. G. Formation and properties of clay-polymer complexes. Amsterdam: Elsevier, 2012. P. 201–242.
- [5] Харьковская Е. М., Менделеев Д. И., Аулов В. А., Шклярчук Б. Ф., Герасин В. А., Пирязев А. А., Антипов А. Е. Нанокompозиты и высокомолекулярные волокна на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и силикатов. Получение, строение, свойства // Высокомолекуляр. соединения. 2014. Т. 56А. № 1. С. 78–89. <https://doi.org/10.7868/S2308112014010052> [Khar'kova E. M., Mendeleev D. I., Aulov V. A., Shklyaruk B. F., Gerasin V. A., Piryazev A. A., Antipov A. E. Nanocomposites and high-modulus fibers based on ultrahigh-molecular-weight polyethylene and silicates: Synthesis, structure, and properties // Polym. Sci. Ser. A. 2014. V. 56. N 1. P. 72–82. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14010052>].
- [6] Choudalakis G., Gotsis A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review // Eur. Polym. J. 2009. V. 45. N 4. P. 967–984. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027>
- [7] Куренков В. В., Герасин В. А., Королев Ю. М., Пирязев А. А., Менделеев Д. И., Дьячук С. В. Полиэтилен-алюмосиликатные нанокompозиты для защитных покрытий магистральных трубопроводов // Пласт. массы. № 7–8. С. 53–60.
- [8] Heidarian M., Shishesaz M. R. Study on effect of duration of the ultrasonication process on solvent-free polyurethane/organoclay nanocomposite coatings: Structural characteristics and barrier performance analysis // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 126. N 6. P. 2035–2048. <https://doi.org/10.1002/app.34077>
- [9] Verma G., Kaushik A., Ghosh A. K. Comparative assessment of nano-morphology and properties of spray coated clear polyurethane coatings reinforced with different organoclays // Prog. Org. Coat. 2013. V. 76. N 7. P. 1046–1056. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.018>
- [10] Malin F., Znoj B., Šegedin U., Skale S., Golob J., Venturini P. Polyacryl–nanoclay composite for anticorrosion application // Prog. Org. Coat. 2013. V. 76. N 10. P. 1471–1476. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.06.004>
- [11] Kowalczyk K., Szychaj T. Epoxy coatings with modified montmorillonites // Prog. Org. Coat. 2008. V. 62. N 4. P. 425–429. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.03.001>
- [12] Salles F., Bildstein O., Douillard J. M., Jullien M., Raynal J., Van Damme H. On the cation dependence of interlamellar and interparticular water and swelling in smectite clays // Langmuir. 2010. V. 26. N 7. P. 5028–5037. <https://doi.org/10.1021/la1002868>
- [13] Ferrage E., Lanson B., Sakharov B. A., Drits V. A. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties // Am. Mineral. 2005. V. 90. N 8–9. P. 1358–1374. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1776>
- [14] Burgentzlé D., Duchet J., Gérard J.F., Jupin A., Fillon B. Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 278. N 1. P. 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.015>
- [15] Bal A., Güçlü G., Acar I., İyim T. B. Effects of urea formaldehyde resin to film properties of alkyd–melamine formaldehyde resins containing organo clay // Prog. Org. Coat. 2010. V. 68. N 4. P. 363–365. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.03.006>

- [16] *Dhirde P. G., Chada V. G., Mallik B. P., Moitra N.* Alkyd-clay nanocomposites for improved anticorrosion and mechanical performance of coating // *Polym Compos.* 2018. V. 39. N 8. P. 2922–2931. <https://doi.org/10.1002/pc.24291>
- [17] *Li J., Ecco L., Fedel M., Ermini V., Delmas G., Pan J.* In-situ AFM and EIS study of a solventborne alkyd coating with nanoclay for corrosion protection of carbon steel // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 87. P. 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.003>
- [18] Куренков В. В., Герасин В. А. Модификация лакокрасочных покрытий введением органомонтмориллонитов // *Хим. пром-сть сегодня.* 2018. Т. 1. С. 4–11.
- [19] Герасин В. А., Бахов Ф. Н., Мерекалова Н. Д., Королев Ю. М., Фишер Н. Р., Антипов Е. М. Структура формирующихся на Na⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // *Высокомолекуляр. соединения.* 2005. Т. 47А. № 9. С. 1635–1651 [*Gerasin V. A., Bakhov F. N., Merkalova N. D., Korolev Y. M., Fischer H. R., Antipov E. M.* Structure of surfactant layers formed on Na⁺-montmorillonite and compatibility of the modified clay with polyolefins // *Polym. Sci. Ser. A.* 2005. V. 47. N 9. P. 954–967].
- [20] *Ho D. L., Glinka C. J.* Effects of solvent solubility parameters on organoclay dispersions // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. N 6. P. 1309–1312. <https://doi.org/10.1021/cm0217194>
- [21] *Moraru V. N.* Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media // *Appl. Clay Sci.* 2001. V. 19. N 1. P. 11–26. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00053-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00053-9)
- [22] *Ho D. L., Briber R. M., Glinka C. J.* Characterization of organically modified clays using scattering and microscopy techniques // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. N 5. P. 1923–1931. <https://doi.org/10.1021/cm0008617>
- [23] *Connolly J., van Duijneveldt J. S., Klein S., Pizzey C., Richardson R. M.* Effect of surfactant and solvent properties on the stacking behavior of non-aqueous suspensions of organically modified clays // *Langmuir.* 2006. V. 22. N 15. P. 6531–6538. <https://doi.org/10.1021/la0609219>
- [24] *Hu Z., He G., Liu Y., Dong C., Wu X., Zhao W.* Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 75. P. 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.004>
-