

# NANOCOMPOZITE CU MATRICE POLIURETANICĂ PENTRU ACOPERIRI PODELE INSTITUȚII PUBLICE, CLĂDIRI CIVILE ȘI INDUSTRIALE, CU PROPRIETĂȚI ANTIALUNECARE, ANTIUZURĂ ȘI ANTIFOC

Drd. ing. Laurențiu MARIN<sup>1</sup>, Prof. dr. habilitat Pavel TOPALĂ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ICECHIM – București, <sup>2</sup>Universitatea de Stat „Alecu Russo“, Bălți, R. Moldova

**REZUMAT.** Un nanocompozit este un material solid multifază în care faza dispersă are una, două sau toate cele trei dimensiuni de ordinul de mărime mai mic de 100 nm ( $10^{-9}$  m). Nanocompozitul polimeric poate fi definit ca un material alcătuit dintr-o matrice macromoleculară în care este dispersată o nanoumplură – o fază dispersă, la care dimensiunile particulelor ce o alcătuiesc sunt de max. 100 nm. Proprietățile mecanice, electrice, termice, ale nanocompozitelor sunt complet diferite de cele ale componentelor care le alcătuiesc. Materialele de ranforsare pot fi granulare, fâșii – de exemplu argilele din categoria fillosilicaților, sau fibre – de exemplu nanotuburile din fibră de carbon. Poliuretanii sunt încadrați în clasa de produși numiți polimeri de reacție și se obțin printr-o reacție de poliaditje dintre un polialcool (poliol) și un polizocianat în prezența unui catalizator și a altor aditivi. Componenta nano este acea componentă care permite construirea structurii moleculare intercalate a compozitului și este reprezentată de un aluminosilicat stratificat – montmorillonitul – din categoria fillosilicaților. Acest mineral are o structură moleculară stratificată, care permite intercalarea sau construirea, între două straturi succesive de lanțuri de atomi constituenți ai moleculei, a altor macromolecule organice cu obținerea unui nanocompozit. Structura lamelar/stratificată a montmorillonitului permite autoconstruirea macromoleculei de poliuretan printre straturile succesive, precum și înglobarea acestora în urma creșterii macromoleculei de poliuretan. Obținerea matricii poliuretanică nanocompozite are loc în urma reacției de poliaditje dintre un diizocianat cu grupări -NCO echivalente (reactivitate identică) și un poliol polieterpoliol 3 modificat cu montmorillonit 6% părți gravimetrice. Încercările ulterioare la care a fost supusă matricea poliuretanică au relevat îmbunătățiri ale proprietăților fizice – mai ales rezistența termică – semnificative.

**Cuvinte cheie:** nanocompozit poliuretanic, polieterpoliol 3, aluminosilicat stratificat, acoperire.

**ABSTRACT.** A nanocomposite is a solid and multiphase material, containing a dispersed phase with one or all three dimensions of its particles shorter or equal with  $10^{-9}$ m. The polymeric nanocomposite is definable as a material with polymeric matrix in which is dispersed a nanofiller with the max.  $100 \times 10^{-9}$ m particle dimension. Mechanic, electric, thermal nanocomposites properties are fundamentally different than their components. The reinforcing materials can be strips – ex. aluminosilicates phyllosilicates order appartain or fibres – ex carbon nanotubes fibers. Polyurethanes are included in reaction polymers products and they are obtained by a polyadition reaction between a polyol – hydroxyl (-OH) containing groups component – and a diisocyanate – isocyanate (-N = C = O) containing groups component in the presence of a catalyst and other components. The nanocomponent is the element of the recipe who allow the polyatomic chains of the macromolecule building between their layers as the result of the polyadition. The nanocomponent is represented by a layer aluminosilicate appartaining order – phyllosilicates - and with the typonym montmorillonite. Montmorillonite material has a stratified molecular structure who allow the selfsynthesis of the polyurethane macrochains between their atomic layers as the result of the polyadition reaction, and at the end of the macromolecular synthesis is completely included in the internal structure of the polyurethane matrix. Existence of the -OH groups in the molecular structure of the montmorillonit lead to chemical links achievement between the polyurethane matrix ant the nanofiller. The polyurethane nanocomposite matrix is obtained as the result of a polyadition reaction between a polyetherpolyol 3 PETOL 36 3 BO type (glicerine starting) modified with montmorillonite 6 % - gravimetric parts and 4,4' diisocyanatediphenilmethane MDI with equivalent isocyanate reactance groups. Further tryings that the nanocomposite polyurethane matrix was supposed, approve an semnificative improving especially of the thermal properties of it.

**Keywords:** polyurethane nanocomposite, polyetherpolyol 3, bedded aluminosilicate, coating.

Lucrarea de față prezintă activitățile de cercetare-dezvoltare care au condus la obținerea unui nanocompozit poliuretanic folosit ca acoperire, cu proprietăți speciale antiuzură, antialunecare și antifoc. care își

găsește utilizarea în domeniul construcțiilor civile și industriale.

În urmă cu cca. 10 ani s-au efectuat o serie de încercări de realizare a unei recepturi pe bază de matrice



poliuretanică pentru acoperiri de pardoseli cu proprietăți antiuzură. Încercările derulate nu au fost sistematice, totuși, receptorile realizate la nivel de laborator și-au demonstrat fiabilitatea după cum se poate observa în figurile I și II



Fig. I. Acoperire poliuretanică (feb. 2002).



Fig. II. Acoperire poliuretanică (feb. 2002).

## 1. INTRODUCERE

Un nanocompozit este un material solid multifază în care faza dispersă are una doua sau toate cele trei dimensiuni de ordinul de marime mai mic de 100 nm ( $10^{-9}$  m). Un nanocompozit polimeric poate fi definit ca fiind acel material alcătuit dintr-o matrice macromoleculară în care este dispersată o nanoumplură – o fază dispersă, la care dimensiunile particulelor ce o alcătuiesc sunt de max 100 nm. Proprietățile mecanice, electrice, termice, catalitice ale nanocompozitelor sunt complet diferite de cele ale componentelor care le alcătuiesc.

Materialele de ranforsare pot fi granulare (particule minuscule), fășii – de exemplu argilele din categoria fillosilicaților, sau fibre – ex nanotuburile din fibră de carbon.

În ceea ce privește o clasificare, fără a fi exhaustivă, a nanocompozitelor se pot menționa:

- **nanocompozite cu matrice ceramică** sunt acele nanocompozite la care cea mai mare parte a volumului nanocompozitului o constituie un bloc ceramic în care sunt dispersate la scara nano oxizi metalici, azoturi, boruri;

- **nanocompozite cu matrice metalică** pot fi definite ca mase metalice ranforsate cu diverse elemente de ranforsare;

- **nanocompozite cu matrice polimerică** sunt acele nanocompozite la care matricea în care este distribuită nanoumplutura este constituită de un polimer; în funcție de cât de mult este dispersată faza anorganică în matricea polimerică, se poate discuta de nanocompozite cu structură exfoliată sau nanocompozite cu structură intercalată.

Pentru multe aplicații industriale nanocompozitele cu structura exfoliată sunt preferabile celor intercalate.



Fig. 1.1. Ranforsant (masa ceramică) (1); matrice polimerică (2).

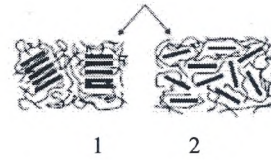


Fig. 1.2. Nanocompozit intercalat (1), nanocompozit exfoliat (2).

## 2. OBȚINEREA ACOPERIRII ANTIUZURĂ, ANTIALUNECARE ȘI ANTIFOC PE BAZĂ DE NANOCOMPOZIT POLIURETANIC

Nanocompozitul cu matrice poliuretanică este un material nou, obținut printr-un procedeu de modificare a matricei poliuretanică cu un aluminosilicat cu o structură moleculară stratificată (montmorillonit) ce permite construirea și ulterior dezvoltarea între spațiile interstițiale ale acesteia a unor macromolecule cu structură poliuretanică.

Utilizarea de umpluturi nanometrice de tip silicat stratificat îmbunătățește proprietățile mecanice, stabilitatea termică și rezistența la foc fără alterarea semnificativă a flexibilității.

### 2.1. Sinteza matricei poliuretanică nanocompozite

Poliuretanii se obțin printr-o reacție de poliadiție dintre un polialcool (poliol) și un poliizocianat în prezența unui catalizator și a altor aditivi. Polioliul este un compus organic care are în molecula sa un număr egal sau mai mare ca 2 grupări –OH pentru continuarea reacției de poliadiție și creșterea catenei macromoleculare de poliuretan. Poliizocianatul este un compus organic care are în moleculă un număr mai mare sau egal cu 2 de grupări izocianat din aceleași motive.

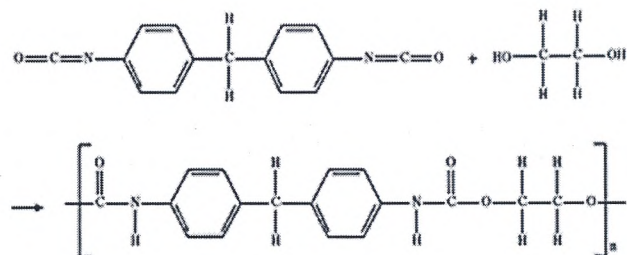


Fig. 2.1.1. Schema reacției de poliadiție –OH / –N=C=O.

#### 2.1.1. Materii prime utilizate

Pentru sinteza matricei poliuretanică s-au utilizat o serie de materii prime ce corespund fiecarei



componente a schemei de reacție de obținere a matricei poliuretanică. În principiu un poliuretan bicomponent are o componentă poliolică ce cuprinde și celelalte elemente ale recepturii și o componentă izocianurică alcătuită doar din diizocianatul cu care se realizează reticularea.

**1. Componenta poliolică** este un amestec complex de componente, conținând următoarele elemente într-o stoechiometrie bine stabilită:

- **un polieterpoliol 3** obținut în urma reacției de poliadiție a propilenoxidului la glicerina cu masa moleculară cca. 5000 UAM, conține numai grupe OH primare și are o reactivitate ridicată.

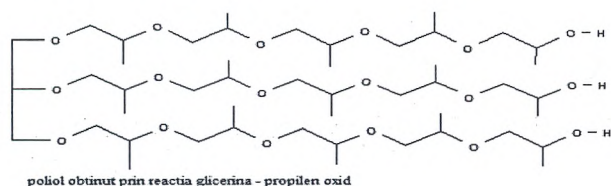


Fig. 2.1.2. Structura moleculei polioliului PETOL 36 3 BR.

- **o rășină de lipiciozitate** din categoria colofoniului esterificat cu pentaeritrită. Aceasta are rolul de a mări aderența compozitului la suprafețele pe acesta este depus.

- **un catalizator de reacție** specific reacției chimice de poliadiție.

- **o componentă de ranforsare** a compozitului; ca material de ranforsare s-a utilizat dioxidul de siliciu micronizat SiO<sub>2</sub> (cuart). Dioxidul de siliciu micronizat nu este un element constitutiv al compozitului nano.

- **mediul de dispersie al recepturii** este un solvent organic compatibil cu toate elementele constitutive ale compoziției.

**2. Componenta nano** – cea componentă a recepturii care permite construirea structurii moleculare intercalate a compozitului – este reprezentată de un aluminosilicat stratificat – montmorillonitul. Existența grupărilor –OH în structura montmorillonitului conduce la realizarea unor legături chimice între macromolecula organică și nanoumplură.

**3. Componenta izocianurică** este 4,4' metilen difenil diizocianatul (MDI). Acesta este un diizocianat simetric cu formula chimică prezentată în figura 2.1.4.

**4. Elementul de modificare al suprafeței** în vederea dobândirii proprietăților antiuzură și antialunecare este carborundul granulat SiC cu granulație medie 0,7 mm, care se înglobează superficial în masa acoperirii.

**5. Elementul de ignifugare** reprezintă acel component al recepturii care determină acesteia proprietăți de autostingere. În compoziția prezentată

s-a utilizat alumina hidratată în combinație cu parafina halogenată.

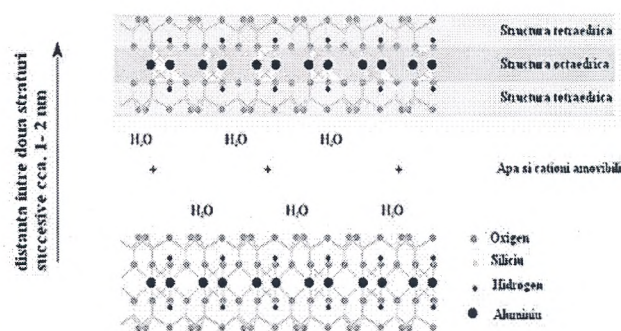


Fig. 2.1.3. Structura moleculară stratificată a montmorillonitului.

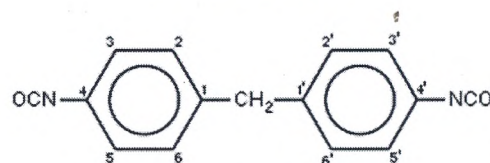


Fig. 2.1.4. 4,4' Metilen difenil diizocianat – structura moleculară (MDI).



Fig. 2.1.5. Carborund granular (×30) – microscop optic.

### 2.1.2. Modificarea polioliului cu montmorillonit în vederea obținerii matricei poliuretanică nanocompozite

Componenta nanopoliolică se obține prin modificarea polioliului inițial aluminosilicat stratificat tip montmorillonit. Ulterior această componentă, astfel modificată, devine reactant în reacția de poliadiție cu diizocianatul cu obținerea unei matrice poliuretanică nanocompozite.

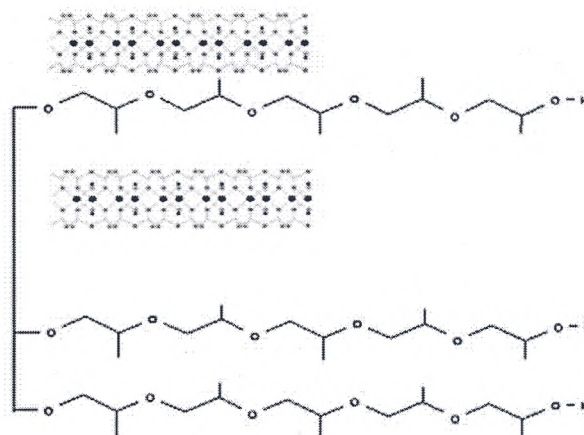


Fig. 2.1.6. PETOL 36 3 BR nanomodificat.



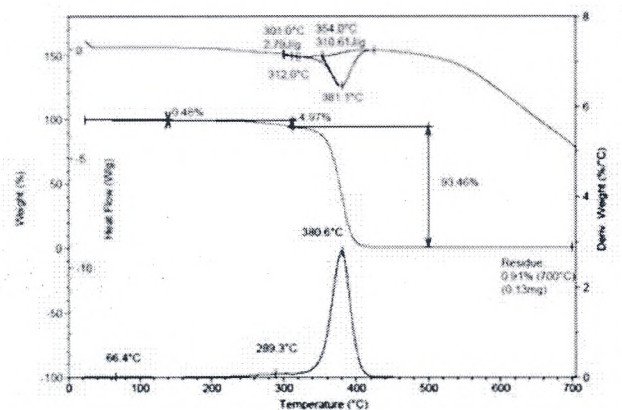


Fig. 2.1.7. Diagrama DSC pentru poliuretanul obținut cu polioli modificat 6%.

Lucrările au relevat o bună compatibilitate între polioli și montmorillonit. Acesta poate îngloba până la 6 % (raport gravimetric) montmorillonit, fără a-și schimba proprietățile fizico-chimice și/sau a prezenta ulterior reziduu solid. Polioliul modificat cu 6% montmorillonit este utilizat drept componentă poliolică în sinteza ulterioară.

Din diagramele DSC prezentate în figurile 2.1.7 și 2.1.8 rezultă la polioliul modificat cu 6% părți gravimetrice montmorillonit îmbunătățiri substanțiale ale stabilității termice a materialului obținut. În diagrama prezentată în figura 2.1.7 – DSC a poliuretanului obținut cu polioli pur – se observă că primele pierderi de masă (descompuneri) au loc la temperatura de 289,3°C. În diagrama prezentată în figura 2.1.8 – DSC a poliuretanului obținut cu polioli modificat cu montmorillonit 6% (părți gravimetrice) – se observă că primele pierderi de masă (descompuneri) au loc abia la temperatura de 317,0°C.

### 2.1.3. Reticularea componentelor nanopoliolice prin reacția de poliadiție și obținerea matricei poliuretanică nanocompozite

Reacția de poliadiție dintre un diizocianatul 4,4' diizocianatdifenil metan MDI și polioliul PETOL 36 3 BR decurge după următoarea schemă de reacție:

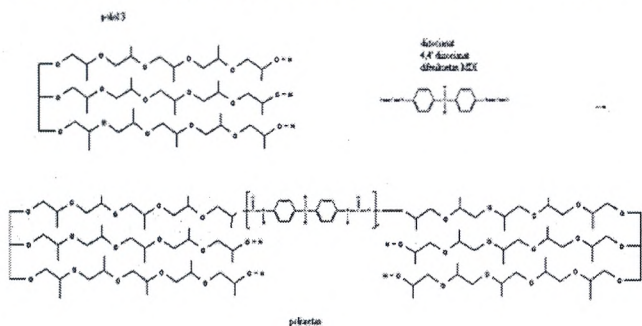


Fig. 2.1.9. Schema de reacție dintre diizocianat și polioli.

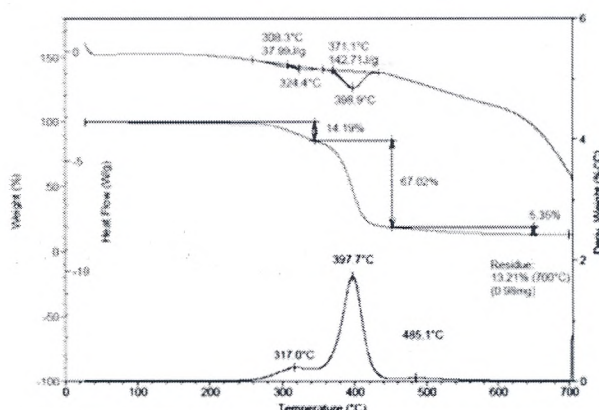


Fig. 2.1.8. Diagrama DSC pentru poliuretanul obținut cu polioli pur.

Stoichiometric pentru o reticulară completă se utilizează 3/2 moli diizocianat raportat la un mol de polioli. În realitate se adaugă o cantitate cu 15-20 % mai mare decât cea necesară pentru a compensa eventualele pierderi de grupări izocianat care realizează reacții de adiție intramoleculară sau care polimerizează reciproc.

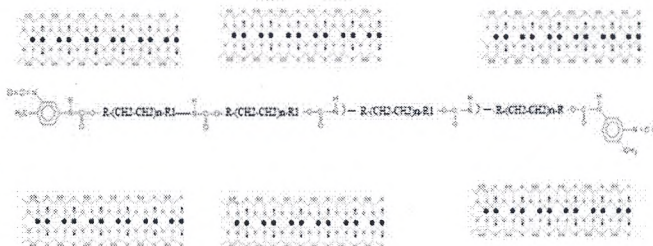


Fig. 2.1.10. Macrocatenă poliuretanică nanocompozită.

## 2.2. Realizarea acoperirii antiuzură

Pentru ca matricea polimerică să fie aptă pentru utilizarea tehnologică specificată, trebuie să posede o serie de proprietăți tehnologice corespunzătoare: rezistență la abraziune, rezistență la acțiunea agenților naturali (HOH, variații de temperatură, radiații UV), aderență corespunzătoare la majoritatea suporturilor întâlnite în domeniul construcțiilor – lemn, metal, ceramică, beton. Cercetările au demonstrat că poliuretanul nanomodificat prezintă aceste proprietăți

Materialul inițial – componenta poliolică – se prezintă sub forma unei suspensii lichide vâscoase, fără impurități, geluri, porțiuni nedizolvate. Înainte de utilizare se agită energic pentru omogenizare. Materialul poate avea culori diferite în funcție de solicitări. Trebuie păstrată în recipiente metalice închise ermetic.

Componenta izocianurică se prezintă sub forma unui lichid vâscos, limpede, de culoare brună. Este toxic și caustic. La manipularea sa, trebuie îndeplinite o serie de condiții de tehnica securității și protecția muncii. Se păstrează în recipiente metalice închise etanș.



În momentul utilizării se dozează numai cantitatea necesară unei etape de lucru – cât se poate depune pe durata de pot-life. Depunerea se poate face cu toate dispozitivele caracteristice vopsirii – pensule, role, aerograf. Cele două componente se păstrează separat.

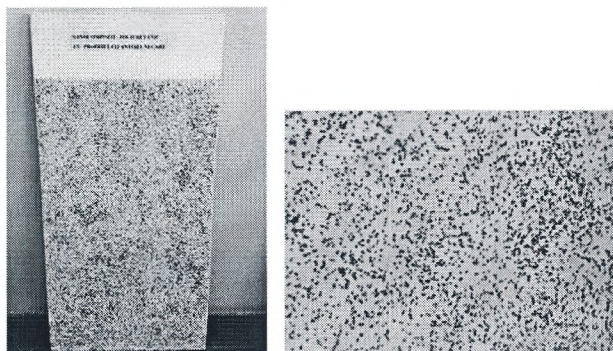


Fig. 2.2.5. Acoperire antiuzură și antialunecare pe bază de poliuretan nanocompozit.

### 3. BIBLIOGRAFIE

- [1] Nanocompozite polimerice pentru acoperiri podele institutii publice – F1, Marin Laurentiu PN. 09.09.04.13 2012.
- [2] Nanocompozite polimerice pentru acoperiri podele institutii publice, Marin Laurentiu PN. 09.09.04.13 F.2 2012.
- [3] Guyonnet, Dominique; Gaucher, Eric; Gaboriau, Hervé; Pons, Charles-Henri; Clinard, Christian; Norotte, Véronique; Didier, Gérard (2005). *Geosynthetic Clay Liner Interaction with Leachate: Correlation between Permeability, Microstructure, and Surface Chemistry*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 131 (6): 740. DOI:10.1061/(ASCE)1090-0241(2005)131:6(740).
- [4] Holleman, A. F.; Wiberg, E. (2001), *Inorganic Chemistry*, San Diego: Chinn, Henry; Akihiro Kishi and Uwe Loechner (April 2006). Polyether Polyols for Urethanes (abstract only without subscription).
- [5] Polyester Polyols: Synthesis and Characterization of Diethylene Glycol Terephthalate Oligomers.
- [6] Sanders MW, Wright L, Tate L, Fairless G, Crowhurst L, Bruce NC, Walker AJ, Hembury GA, Shimizu S (September 2009).

### Despre autori

Ing. **Laurențiu MARIN**  
ICECHIM – București

Inginer chimist, cercetator la ICECHIM – București. A absolvit Universitatea „Politehnica“ din București în anul 1988 (Departamentul Tehnologii organice). Doctorat in curs de desfasurare la Universitatea Tehnică a Moldovei – Chișinău. Experiență și specializare în cercetarea fundamentală și aplicată. Expert RENAR.

Prof. dr. habilitat **Pavel TOPALĂ**  
Universitatea de Stat „Alec Russo“, Bălți, R. Moldova

Activează în Laboratorul de equipment and tehnologii neconvenționale. Lucrări științifice recente: Rezultate privind nano-oxidarea suprafețelor metalice cu descărcări electrice în impuls – 2013; Aplicarea micro-peliculelor de grafit formate de descărcări electrice în impuls pentru a îmbunătăți performanțele de exploatare a suprafețelor metalice – 2013; Creșterea capacității termoelectrice de emisie a catozilor prin modificarea microgeometriei suprafeței lor – 2014; Utilizarea peliculelor de grafit formate de descărcări electrice în impuls pentru îmbunătățirea performanțelor de exploatare a suprafețelor metalice – 2014.