

Г. І. ГУРІНА, А. Г. КОТ, К. В. КАПЛИНА, О. О. ВЛАДИКО

ОКИСНО-ВІДНОВНИЙ МЕХАНІЗМ ВИДАЛЕННЯ Fe(III) ОКСИДУ З МОНТМОРИЛОНІТУ

У статті запропоновано окисно-відновний механізм вибілення бентонітової комової червоної глини та одержані наповнювачі для лакофарбових матеріалів білого кольору. Інтеркаляційним методом синтезовано органомодифікований бентоніт при застосуванні у якості інтеркалянту алкілбензилдетиламоній хлориду. Одержані наноструктури різних типів: інтеркаляційних з'єднань, деламінованих наноккомпозитів та наноккомпозитів змішаного типу. Методами ІЧ-спектроскопії, РФ-аналізу, лазерної дифракції, ДТА аналізу досліджені зразки синтезованого органомодифікованого бентоніту та встановлено факт інтеркаляції молекул алкілбензилдетиламоній хлориду та диметилди-н-октадециламоній хлориду в між шарові галереї кристалічної неорганічної матриці монтморилоніту. Представлено принципову технологічну схему виробництва бентонітових наповнювачів та органобентоніту. Одержані наноккомпозиційні гібридні лакофарбові матеріали за участі нових наповнювачів і органобентоніту та встановлені фізико-механічні властивості нових матеріалів та покриттів

Ключові слова: бентоніт, монтморилоніт, наноккомпозиційні лакфарбові матеріали, органобентоніт, інтеркаляційні сполуки.

Вступ.

Сучасний стан розвитку лакофарбової галузі України пов'язаний зі зміною асортименту матеріалів та переходом на виробництво екологічно безпечних лакофарбових матеріалів [1-4]. До екологічно безпечних матеріалів відносять матеріали з низьким вмістом легколетких органічних сполук, порошкові фарби та водно-дисперсійні матеріали [3].

В Україні прийнятий технічний регламент, що обмежує вміст токсичних розчинників у складі лакофарбових матеріалів. Регламент був введений з 2019 року та запроваджує обмеження поступово. Після 01.01.2024 р. вміст в індустріальних лакофарбових матеріалах повинен бути меншим за 300г/л [1].

У зв'язку з вимогами Європейського парламенту та заборонаю використання у складі лакофарбових матеріалів токсичних речовин, які містять свинець, актуальним питанням є пошук шляхів виключення зі складу лакофарбових матеріалів токсичних протикорозійних пігментів: свинцевого помаранчевого крону, свинцевих оксидів, та інших свинецьвмісних пігментів. Асоціація українських виробників лакофарбової промисловості розробила другий Технічний регламент, щодо обмеження вмісту свинцю у лакофарбових матеріалах. Враховуючи важливість цього регламенту для ліквідації загроз здоров'ю цей регламент введений в дію у 2021 році [2].

Лакофарбова галузь України є порівняно молодшою і сучасною з огляду на те, що виробництво здійснюється на нових підприємствах, які сформувалися за часів незалежної України. За даними Асоціації українських виробників лакофарбової промисловості виробництво здійснюється на більш ніж 130 підприємствах, при цьому обсяги 15 найбільших виробників склали більше 75%. Успішність розвитку лакофарбової галузі в Україні демонструє той факт, що 75% ринку забезпечують вітчизняні підприємства, а 60% сировини, що використовується для виробництва, одержується в Україні.

Частина екологічно-безпечних лакофарбових матеріалів у загальному складі матеріалів складає біля 60%.

З метою розширення асортименту продукції, що виробляється з природних бентонітових глин розроблено технологію одержання наповнювачів для лакофарбових матеріалів білого кольору шляхом активації червоної бентонітової комової глини водними розчинами хлоридної кислоти за окисно-відновним механізмом

Для заміни токсичних протикорозійних пігментів для лакофарбових матеріалів розроблені протикорозійні пігменти шляхом активації комової бентонітової глини ортофосфорною кислотою з метою утворення водо нерозчинних фосфатів заліза з Fe (III) оксидів, що містяться у складі природного бентоніту у вигляді червоної комової бентонітової глини. При розробці технології виробництва пігментів та наповнювачів з природної сировини бентонітових глин враховано принципи раціонального природокористування – системи природокористування, при якій досить повно використовуються наявні природні ресурси, повно і багаторазово утилізуються відходи виробництва, що дозволить значно зменшити забруднення навколишнього середовища [1].

Таким чином, сучасний розвиток лакофарбової промисловості України передбачає виробництво екологічно безпечних лакофарбових матеріалів, необхідність у розширенні асортименту функціональних пігментів та наповнювачів які не містять токсичних $PbCrO_4 \cdot PbO$, Pb_3O_4 , $ZnCrO_4$ та інших пігментів з важкими металами [3].

Аналіз літературних даних.

Існує велика кількість анізотропних твердих тіл шаруватої структури, здатних утворювати інтеркаляційні сполуки в результаті введення різних атомів, іонів або молекул у міжшарові проміжки кристалічних матриць [4–7].

© Гуріна Г.І., Кот А.Г., Каплина К.В., Владико О.О., 2023

Інтеркаляційні сполуки характеризуються властивостями, що обумовлюють зацікавленість у їх використанні як каталізаторів хімічних реакцій, електродів хімічних джерел струму, електродів сонячних батарей, засобів оптичного запису інформації, надпровідних матеріалів, напівпровідників зі змінним мінізонним спектром електронів [4-7].

Обов'язковою умовою для утворення інтеркаляційних сполук є тотожність хімічних потенціалів інтеркалянта у твердій фазі та в розчині, з якого здійснюється проникнення молекул інтеркалянта у міжшарові проміжки неорганічної кристалічної матриці. Відомі такі методи одержання інтеркаляційних сполук: з розчину інтеркалянта, з розплаву інтеркалянта та золь-гель метод, що дозволяє одержувати інтеркаляційні сполуки у вигляді монокристалів.

Найбільш дослідженими у теперішній час є такі кристалічні неорганічні матриці як графіт, діхалькогеніди перехідних елементів, галогеніди свинцю, вісмуту.. Дослідження та використання шаруватих алюмосилікатів як компонентів лакофарбових матеріалів пов'язано із широким застосуванням алюмосилікатів шаруватої структури як наповнювачів для лакофарбових матеріалів: тальку, каоліну, графіту, вермикуліту [7].

Монтморилоніт - головний мінерал бентонітової глини - шаруватий алюмосилікат.

Залежно від хімічного складу виділяють велику кількість різновидів монтморилоніта: феримонтморилоніт (Fe), Са-монтморилоніт, Mg-монтморилоніт, Ni-монтморилоніт, Cu-Fe-монтморилоніт.. Склад (формула) монтморилоніту: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Найбільш характерні кольори монтморилоніту - білий, білий с сіриватим відтінком, блакитнуватий, блідо-рожевий, червоний, жовтий, зеленувато-жовтий, зелений, чорний. Така різноманітна забарвлення монтморилоніту пов'язана з наявністю в його складі елементів-домішок. Головною особливістю монтморилоніту, обумовленою будовою його кристалічної решітки, є здатність до адсорбції різних іонів (в основному, катіонів), а також до іонного обміну.

Таким чином, аналіз відомих у сучасній науково технічній літературі методів органомодифікації бентонітів та одержання органомодифікованого бентоніту свідчить про відсутність інформації про можливості використання природніх комових червоних бентонітових глин для одержання наповнювачів, функціональних пігментів та органобентонітів для ЛФМ, що обумовлює новизну та актуальність роботи

Експериментальна частина

Для проведення досліджень була застосована червона комова бентонітова глина з таким властивостями: масова частка монтморилоніту –50 %, масова частка заліза в перерахунку на Fe_2O_3 – 6.3, %, колоїдальність – 93 %, водопоглинання, –5.6 од.

Як інтеркалянти в роботі застосовані розчини алкїлдиметилбензиламоній хлориду та диметилди-н-октадециламоній хлориду (фірма ТОВ «Хімлаборреактив»).

Дослідження гранулометричного складу зразків органомодифікованого бентоніту проведені з використанням лазерного гранулометра фірми «Malvern».

Зразки інтеркаляційних сполук досліджували методом ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр «Specord IR-75» при масштабі реєстрації 150мм / 100 cm^{-1} Зразки готували методом пресування у порошок KBr)..

Рентгенограми зразків реєстрували на дифрактометрі «Дрон-3» з використанням Ка випромінювання Си та нікелевого β -фільтру..

Термогравіметричні дослідження виконані із застосуванням дериватографу фірми «Paulik–Paulik–Erdey».

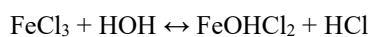
Результати та обговорення

Задачі роботи: - за окисно-відновним механізмом вибілити червону бентонітову глину за участі водних розчинів хлоридної кислоти для одержання наповнювачів для лакофарбових матеріалів білого кольору. Проаналізувати можливість органомодифікації бентоніту за представленим у роботі інтеркаляційним механізмом; розробити схему технологічного процесу виробництва органобентоніту з обґрунтуванням методів пофазного контролю; одержати нові наповнювачі та функціональні пігменти за розробленою технологією; встановити та дослідити особливості структури одержаних органобентонітів; проаналізувати вплив нових органобентонітових функціональних пігментів на властивості гібридних наноконпозиційних метеріалів; сформулювати рекомендації щодо застосування нових наповнювачів, органобентонітонів та фосфв-модифікованих бентонітів як функціональних пігментів у лакофарбових матеріалах.

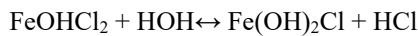
Вибілення комової червоної бентонітової глини проводили у трьохгорлій колбі об'ємом 1 л з перемішувачем пристроєм у вигляді верхньоприводної мішалки з числом обертів за хвилину – 80. В колбу завантажували 0.5 літра 10% розчину HCl у воді та додавали 200 гр прожареного високодисперсного подрібненого порошку комової бентонітової глини. Температура активізації складала 90С, час активізації складав 2 години та контролювався за зникненням червоного кольору суспензії. Для запобігання випаровуванню реакційної маси колбу поєднували зі зворотнім водяним теплообмінником.

Під час вибілення [6] в реакційній системі перебігають реакції гідролізу, які можна описати наступними реакціями у молекулярній формі:

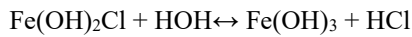
1. І стадія гідролізу:



2. II стадія гідролізу:



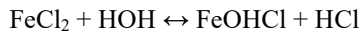
3. III стадія гідролізу:



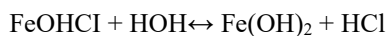
Таким чином, при гідролізі FeCl_3 $\text{pH} < 7$.

При гідролізі FeCl_2 відбуваються реакції, які можна описати наступними рівняннями:

1. I стадія гідролізу:

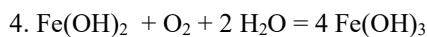


2. II стадія гідролізу:

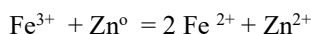
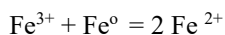


Таким чином, при гідролізі FeCl_2 $\text{pH} < 7$.

3. Окиснення $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+}$:



4. Відновлення:



В роботі проведений аналіз ефективності трьох вибраних відновників з термодинамічної та електрохімічної точки зору. Проведена порівняльна характеристика таких відновників як оксалатна кислота, натрій гідросульфід та залізо шляхом розрахунків термодинамічних характеристик реакцій відновлення та обрано найефективніший відновник для процесу вибілення бентоніту.

Для вибілювання бентоніту реакцію гідролізу проводили в умовах надлишку кислоти ($\text{pH}=1-3$) для зсуву хімічної рівноваги у бік утворення вихідних речовин, а для запобігання утворення Fe(OH)_3 бурого кольору в реакційну суміш додавали відновлювач. У якості відновлювача був обраний металевий Fe у вигляді металобрухту подрібненого дрота з діаметром 1-2 мм. На заключних етапах відновлення до реакційної маси додавали гранульований хімічно чистий металевий Zn [6].

З метою одержання високоякісних наповнювачів на основі природнього бентоніту червоного кольору наприкінці процесу вибілювання проводили контроль кольору одержаних наповнювачів. Водорозчинні продукти та побічні речовини вибілювання червоної глини за окисно-відновним механізмом та гідролізу солей видаляли внаслідок промивання глинистої суспензії водою. Фільтрування глинистої суспензії здійснювали після стадії промивання водою та декантації з застосуванням воронки Бюхнера. Колориметричні

характеристики одержаних порошоків вибіленого бентоніту після активації хлоридною кислотою визначені спектрофотометричним методом із застосуванням спектрофотометру NS 800.

Координати кольору та кольоровості зразків вибіленої комової глини визначали в колориметричних системах XYZ, CIELAB, джерело випромінювання С. Чистота кольору - 5%, $\lambda = 468$ нм визначались за стандартною методикою з використанням графіка кольоровості.

Таким чином, застосування окисно-відновлювального механізму очищення, вибілення комової бентонітової глини дозволило одержати якісні наповнювачі для лакофарбових матеріалів білого кольору.

Одержання органоцифкованого бентоніту проводилося в роботі із застосуванням у якості інтеркалянта диметилалкілбензиламонійхлориду в вибіленого бентоніту як неорганічної матриці. В залежності від умов синтезу при інтеркаляції можливо одержання екслофляційних структур монтморилоніта (рис. 1).

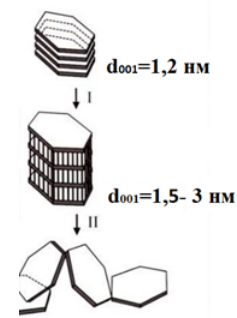


Рис. 1. Схематичне зображення реакції інтеркаляції: I – збільшення параметру «с» вихідного шаруватого алюмосилікату- монтморилоніту, II – деламінація шарів алюмосилікату з утворенням екслофляційного нанокompозиту.

Інтеркаляція монтморилоніту перебігає паралельно із реакціями катіонного обміну, як зображено на рис. 2.

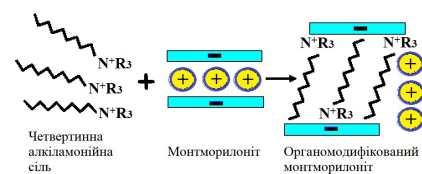


Рис.2. Схема реакції катіонного обміну

В залежності від енергії взаємодії активних центрів молекул інтеркалянта з поверхневими активними центрами шарів неорганічної матриці та енергії взаємодії молекул інтеркалянта в міжшарових галереях монтморилоніта, можливі різні типи впорядкування інтеркалянта в міжшарових просторах, як зображено на рис. 3.

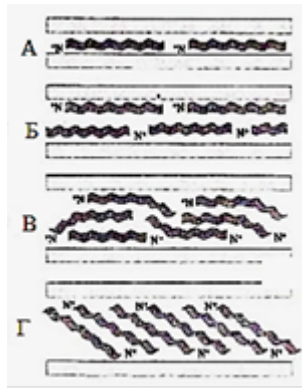


Рис. 3. Схема типів розташування молекул інтеркалянта в шарах матриці: А – моношар інтеркалянта; Б – бішар; В – тришарове впорядкування молекул інтеркалянта; Г – «парафіновий» шар

Органомодифікована бентонітова глина сприяє утворенню інтеркаляційних сполук шляхом впровадження у міжшарові проміжки неорганічної матриці органічних молекул, наприклад, алкідних олігомерів (рис.4):

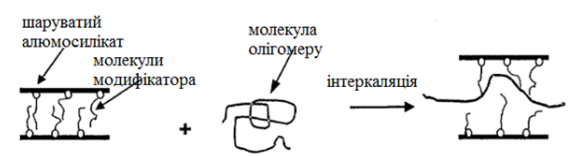


Рис. 4. Схема процесу інтеркаляції гідрофобних молекул олігомерів у міжшарові галереї органомодифікованого шаруватого алюмосилікату

Таким чином, процеси органомодифікації бентоніту інтеркаляційним методом – це і хімічні, і структурні перетворення монтморилоніту, як зображено на рис.5:

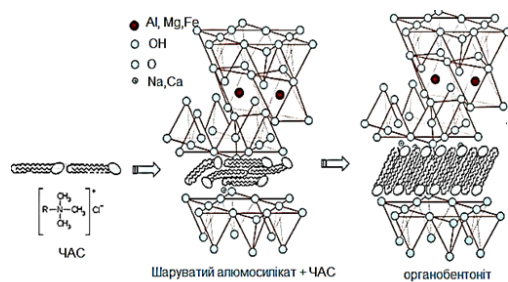


Рис. 5. Схематичне зображення органомодифікації монтморилоніту

Технологічний процес одержання органомодифікованого бентоніту складається з наступних стадій: Утворення водної суспензії комової бентонітової глини; Фільтрація; Седиментація з наступною декантацією; Активація кислотою (хлоридною); Нейтралізація; Інтеркаляція четвертинних амонійних солей із водних розчинів; Фільтрація; Сушка при температурах нижче 40 °С та рекуперацією води.

Технологічна схема одержання органомодифікованої глини складається зі стрічкового транспортеру (поз. Т), подрібнювача глини (поз. П), змішувача (поз. З), поставеного рідинним лічильником для заповнення водою у співвідношенні вода:бентоніт від 3:1 до 8: 1, розпилюючої сушарки (поз. С.), ізольованої батареї з керамічних нагрівальних елементів (поз.Б.1), теплообмінника (поз. Т), змішувача (поз.З) та апаратів для відмивки (поз. В), для активації (поз. А), нейтралізації (поз. Н) та модифікації (поз. М), вібросита (поз. В. С.), відстійника (поз. О), апарату (поз. В) для відмивання бентоніту від кислоти, ємкостей (поз. Е1) та (поз. Е2) для гідролітичної кислоти.

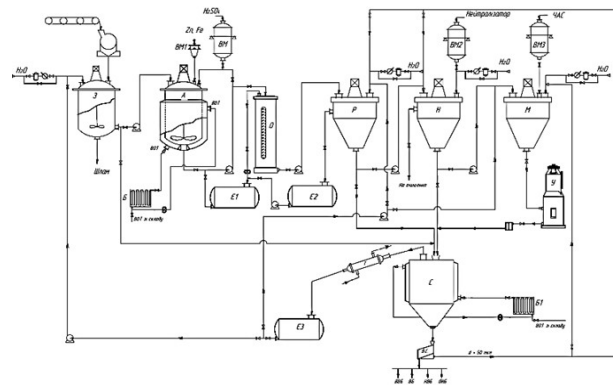


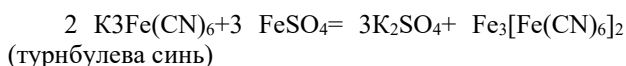
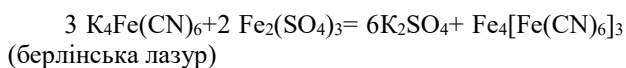
Рис. 6 Технологічна схема процесу органомодифікації бентоніту

На першій стадії процесу комову природно глину червоного кольору завантажують у апарат для подрібнення глини (поз. П) з використанням стрічкового транспортеру (поз. Т). Подрібнену глину завантажують в апарат (поз. З), який попередньо через рідинний лічильник заповнюють водою у співвідношенні вода:бентоніт від 3:1 до 8:1.

Після завантаження вихідних компонентів починають перемішування суспензії, яке здійснюють на протязі не менш двох годин при температурі навколишнього середовища до однорідності, яку контролюють візуально шляхом нанесення суспензії на скляну пластинку. Водну суспензію глини подають до розпилюючої сушарки (поз. С.), де при температурі 105–120 °С потік суспензії розбивається повітряним потоком. Підігрів суспензії та повітря у сушарці здійснюється високотемпературним органічним теплоносієм «Термолан», що підігрівается у ізольованій батареї з керамічних нагрівальних елементів (поз. Б.1). Випарена вода конденсується у теплообміннику (поз. Т) та використовується як зворотна вода в технологічному процесі для подачі у змішувач (поз.З) та апарат для відмивки (поз. В), нейтралізації (поз. Н) та модифікації (поз. М).

Висушену, відмиту від водорозчинних речовин червону бентонітову глину через вібросито (поз. В.С.) подають на фасування готової продукції під

органобентоніту як готового продукту, глиняна суспензія з апарату (поз. 3) подається на активацію неорганічної матриці неорганічною кислотою з наступним відновленням залізовмісних сполук та видаленням продуктів відновлення. В апарат (поз. А) подають водну суспензію бентоніту з апарату (поз. 3) хлоридну, сульфатну або ортофосфорну кислоту через ваговий мірник (поз. В.М.) у розрахованих кількостях та починають перемішування реакційної суміші при температурі 85-95°C впродовж двох годин у випадку сульфатної та хлоридної активації та при кімнатній температурі впродовж 1 години при ортофосфатній активації. Активатор постачений системою обігріву з застосуванням ізольованих батарей з керамічних нагрівальних елементів із застосуванням «Термолану», як теплоносія. Після розчинення залізовмісних сполук бентоніту у сульфатній або хлоридній кислоті, що фіксують по зміні кольору суспензії від червоного до світло рожевого, в реакційну масу через ваговий мірник (поз.ВМ1) додають залізний металобрухт у вигляді подрібненого дрота з малим діаметром для збільшення поверхні контакту залізовмісних розчинів з металевим залізом. Під час процесу вибілювання контролюють рН розчинів в інтервалі 1-3. На заключному етапі вибілювання перевіряють відсутність катіонів Fe^{3+} у розчині. Для цього проводиться проба на витік шляхом нанесення краплі розчину з апарату (поз.А) і поруч – крапля розчину індикатора $K_4Fe(CN)_6$. Відсутність синього забарвлення при контакті витіків з проби та краплі індикатора свідчить про відсутність у реакційній пробі катіонів Fe^{3+} . Наявність синього забарвлення свідчить про низький ступінь завершення реакції відновлення та про перебігання реакції утворення берлінської лазурі:



Суспензія вибіленого бентоніту завантажується до відстійника (поз. О), і далі до апарату (поз. В) для відмивання бентоніту від кислоти. В апарат (поз. В) завантажують через рідинний лічильник воду. Гідролізу кислоту збирають у ємностях (поз. Е1) та (поз. Е2), звідки знов направляють до апарату (поз. А). Відмитий до рН=7 вибілений бентоніт направляють на розпорошуючи сушарку (поз. Р.С.), на вібросито і на фасування. Досліджено процеси нейтралізації вибіленого бентоніту водними розчинами полінатрійфосфату, який як і аммоніак, поліетиленполіамін, натрій гідроксид, натрій карбонат може використовуватись для нейтралізації глиняної суспензії до рН = 9. Повноту процесу нейтралізації контролювали досягненням незмінної точки еквівалентності для досліджених систем при титруванні 0,1М розчином HCl. Переваги

застосування полінатрійфосфату полягають, по-перше, у можливості змінення рН середовища завдяки гідролізу цієї солі за аніоном та утворення лужного середовища, по-друге, у створенні можливостей для катіонного обміну та одержання натрієвого монтморилоніту без застосування соди, по-третє, у зв'язуванні катіонів заліза у нерозчинні фосфати заліза, що не тільки покращує колірні характеристики пігментів, але й протикорозійні властивості готового продукту.

Для нейтралізації у апарат (поз.Н) через ваговий мірник (поз.ВМ2) завантажують нейтралізатор: водний розчин поліетиленполіаміну, водний розчин аміаку чи водний розчин соди, полінатрійфосфату, вибілену глину з апарату (поз.В) та воду. На цій стадії використовують воду, завантажуючи її через рідинний лічильник, як водопровідну, так і зворотну конденсовану воду з ємності (поз.Е3). Нейтралізований вибілений бентоніт направляють через розпорошуючу сушарку (поз. Р.С.), на вібросито і на фасування. З метою дослідження можливості одержання органомодифікованого бентоніту на основі нейтралізованого розчином Na_2CO_3 та натрій поліфосфату у роботі одержані інтеркаляційні сполуки на базі монтморилоніту, що міститься у зразках вибіленого та нейтралізованого лужними розчинами, та четвертинних амонійних солей алкілдиметилбензиламонійхлориду.

Дослідження гранулометричного складу зразків органомодифікованого бентоніту проведені з метою аналізу зміни розмірів частинок внаслідок структурних перетворень монтморилоніту. Метод лазерної дифракції використовують для матеріалів, розмір часток яких становить від сотень нанометрів до декількох міліметрів.

В результаті порівняльного аналізу властивостей зразків вихідної комової глини (рис. 7) та органомодифікованого бентоніту катаміном АБ (рис. 8) було встановлено збільшення однорідності з 0.784 до 1.804 та збільшення питомої поверхні зразків з 323.3 до 1175 m^2/kg . Модифікація поверхні вибіленого бентоніту призвела до збільшення однорідності до 1,804 та збільшення питомої поверхні зразків до 1175 m^2/kg . Одержані результати добре співпадають з очікуваними змінами у кристалічній будові трансформованих на різних стадіях технологічного процесу бентонітів.

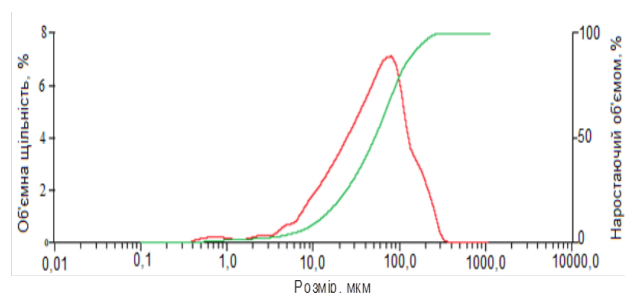


Рис. 7. Результати гранулометричного аналізу зразка червоної комової бентонітової глини

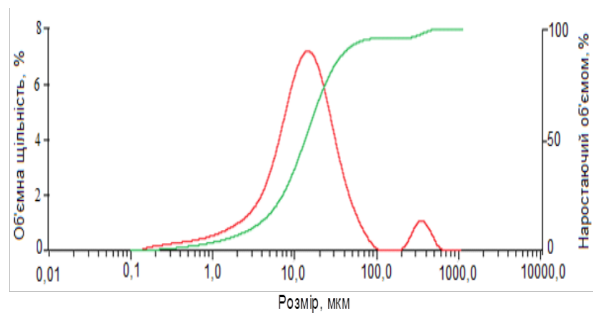


Рис. 8. Результати гранулометричного аналізу зразка органономодифікованої бентонітової глини

Для аналізу змін структури монтморилоніту в результаті реалізації стадій розробленого технологічного процесу отримання органономодифікованих ЛФМ на основі природного бентоніту в роботі використано метод рентгенофазового аналізу. За допомогою методу РФА у роботі були визначені величини d -міжшарових відстаней, які відповідають параметру «с» неорганічної матриці монтморилоніту та органономодифікованого монтморилоніту алкілбензилдиметиламоній хлоридом.

Таблиця 1. Експериментальні результати рентгенофазового аналізу зразків органономодифікованого бентоніту

Органономодифікований бентоніт алкілбензилдиметиламоній хлоридом	
1, %	d , Å
10	18,47
2	5,29
3	4,95
3	4,38
2,9	3,67
6,3	3,3
1,4	2,96

Аналіз змін у рентгенограмах зразків монтморилоніту дозволяє встановити тип структури наноконструктив на основі монтморилоніту: інтеркаляційні структури, деламінівані ексфаляційні або змішані інтеркаляційно – ексфаляційні. Інтеркаляційні сполуки за даними РФА розпізнають по зсуву дифракційного піку ($d001$ відображення) в бік менших кутів дифракції та збільшенню міжшарових відстаней матриць при збереженні порядку між шарами матриці. Кут дифракції та значення відстані між шарами визначають за допомогою закону Вульфа-Брега, представленого рівнянням:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta,$$

де λ відповідає довжині хвилі рентгенівського випромінювання,

d – відстань між поверхнями дифракційної решітки (міжшарова відстань),

θ – кут дифракції,

n – ціле число (порядок дифракції).

Деламінівані ексфаляційні структури в рамках рентгенофазового аналізу можуть бути ідентифіковані по появі широкого малокутового гало, що свідчить про повне розшарування кристалічної решітки матриці та появу частинок малих розмірів внаслідок диспергування площин матриці. У інтеркаляційних наноконструктивах, як у вихідній глині, багатощарова структура добре зберігається та повторюється, що дозволяє визначити відстань між шарами.

Інтеркаляція органічних молекул ЧАС у міжшарові галереї збільшує відстань між шарами, що призводить до зміщення дифракційного піку в бік менших кутів дифракції (2θ). У ексфаляційних наноконструктивах виразного дифракційного піку ММТ глини ($d001$ відображення) не спостерігається. Це відбувається в основному через дуже велику відстань між шарами, що підтверджує перебігання процесу ексфаляції.

В результаті РФА була встановлена ідентичність структури вивчених зразків монтморилоніту, шаруватого мінералу, що переважає в складі бентоніту, структурі монтморилоніту. Положення смуг на рентгенограмі монтморилоніту в області малих кутів відповідає базальним міжплощинним відстаням 15.3 Å монтморилоніту.

Зразок вибіленого, нейтралізованого та органономодифікованого бентоніту алкілбензилдиметиламоній хлоридом має інтенсивні широкі смуги у малокутовому інтервалі з $d=18.47$, що є ознакою утворення інтеркаляційної структури органономодифікованого бентоніту.

Розмитість мало кутового піку може свідчити про присутність в інтеркаляційних сполуках в системі «монтморилоніт- катамін АБ» долі ексфаляційних, деламініваних структур.

Інфрачервоні спектри бентоніту, органономодифікованого бентоніту, малахітового зеленого, алкілбензилдиметиламоній хлориду зображені на рис. 9–13.

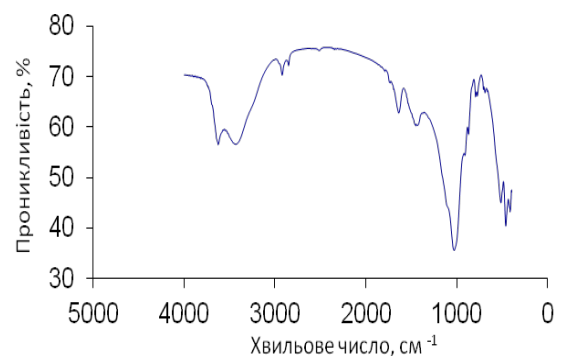


Рис. 9. ІЧ-спектр природного бентоніту

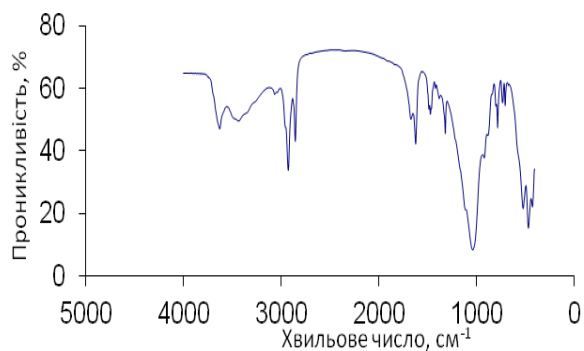


Рис. 10. ІЧ-спектр організованого бентоніту катаміном АБ $([R(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)N] + Cl^-)$

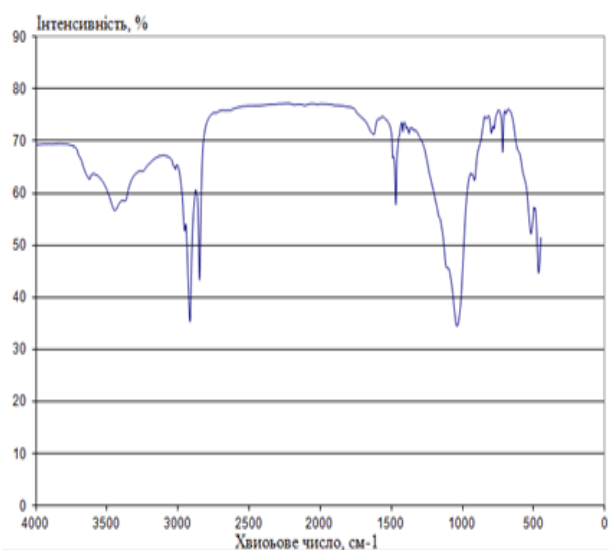


Рис. 11. ІЧ-спектр організованого бентоніту катаміном АБ $([R(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)N] + Cl^-)$ та малахітовим зеленим, активація ортофосфорною кислотою

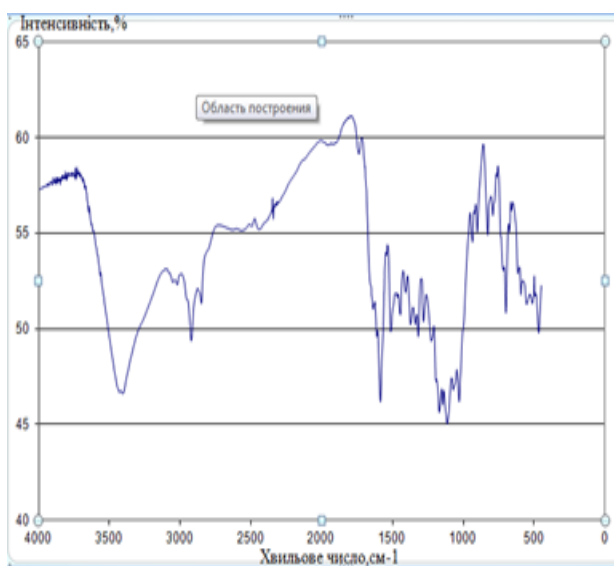


Рис. 12. ІЧ- спектр малахітового зеленого

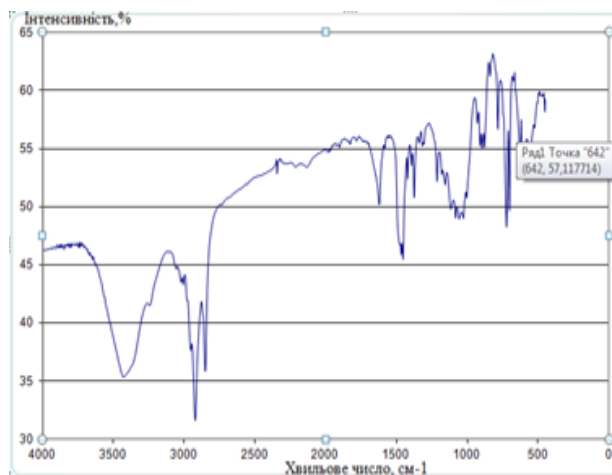


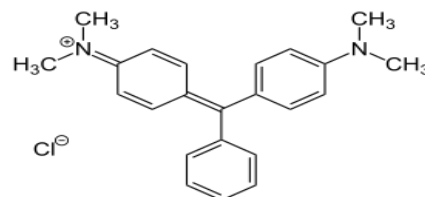
Рис. 13. ІЧ- спектр алкілбензилдиметиламоній хлориду

Найбільш цікавою для досліджуваної інтеркаляційної системи ММНТ:МЗ:КатамінАБ є область валентних коливань гідроксильної групи та четвертинного атому нітрогену.. Так, смуга при $3435,1 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає $\nu(OH)$ в спектрі бентоніту зсувається до менших хвильових чисел, а саме до 3400 cm^{-1} , смуга $\nu(NR^{4+})$ з'являється при 3250 cm^{-1} , що менше, ніж при 3430 cm^{-1} у спектрі алкілбензилдиметиламоній хлориду та 3400 cm^{-1} у спектрі малахітового зеленого.

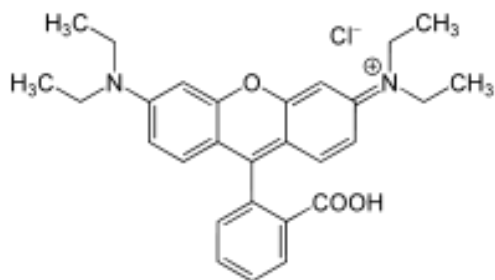
Такі зміни у положеннях смуг поглинання валентних коливань електронодонорних та електроноакцепторних груп свідчать про утворення інтеркаляційних сполук у системі ММНТ:МЗ:КатамінАБ. [7].

Таким чином, аналіз спектрів досліджених систем в інфрачервоній області дозволив визначити значні зміни в положеннях смуг поглинання функціональних груп неорганічної матриці та молекул інтеркалянтів різної хімічної будови, що характерні для донорно-акцепторної взаємодії компонентів інтеркаляційних систем та свідчать про утворення інтеркаляційних сполук

Продукти активації червоної комової глини ортофосфорною кислотою містили нерозчинні у воді Fe (III) фосфати та Fe (II) фосфати. Такі зразки монтморилоніту, інтеркальовані молекулами четвертинних амонійних солей: малахітового зеленого-(тетраметил-4,4-діамінотрифенілметан)

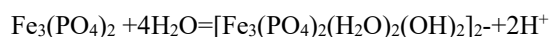


та родаміна С - [9-(2-карбоксіфеніл)-6-діметиламіно-3-ксантеліден]-диметиламоній хлориду



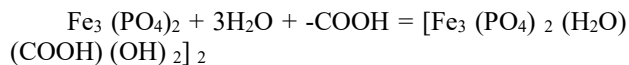
бірюзового та бузкового кольору застосовані в роботі як нові функціональні пігменти з протикорозійними властивостями, що не містять у своєму складі свинцю і відповідають вимогам Технічного регламенту щодо заборони застосування свинецьвмісних пігментів у складі лакофарбових матеріалів.

Механізм захисної дії фосфатів заліза може бути пов'язаний з утворенням комплексної кислоти:



яка реагує з іонами заліза металевої поверхні на мікроанодах з утворенням комплексного інгібітору кррозії: $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ Fe.

До складу комплексного інгібітору в зовнішню координаційну сферу може включатися карбоксильна група -COOH плівкоутворюючого замість однієї молекули H_2O , а саме:



Нові функціональні протикорозійні пігменти на основі фосфат модифікованого бентоніту використані для одержання ґрунтовочних лакофарбових матеріалів, в яких протикорозійний пігмент був замінений на інтеркаляційні з'єднання на основі малахітового зеленого (ОБ+МЗ) та родаміна С. (ОБ+РС).. Властивості ґрунтовочних матеріалів та покриттів представлені в таблиці 2.

Аналіз одержаних результатів дозволяє зробити висновок про повну відповідність властивостей ґрунтовок з використанням нових протикорозійних пігментів нормованим на ґрунтовку ГФ-0119.показником

Методом термічного аналізу досліджені зразки вільних плівок на основі пентафталевого олігомеру та пентафталевого олігомеру, модифікованого органобентонітом.

Проаналізовані термограми досліджених зразків. На кривих TG в інтервалі температур 100-107°C зафіксовано зменшення маси зразків ММНТ-акілбензилдиметиламоній хлориду 1.43%, що може бути пов'язано з втратами адсорбованої води. Максимуми на кривих DTG при цих температурах свідчать про максимальну швидкість втрати води.

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості ґрунтовок ГФ-119 стандартні та з ОБ

Найменування зразка/ Вимірюваний показник	ГФ-0119	ГФ-0119 (ОБ+РС)	ГФ-0119 (ОБ+МЗ)
Умовна в'язкість при (20±0,5), °С, по ВЗ – 246, с, не менше	70	76	79
Масова частка нелетких речовин, %	56	69	69
Час висихання до ступеня 3 при 20±0.5) °С, год, не більше	12	12	12
Ступінь перетиру, мкм, не більше	30	30	30
Міцність плівки при ударі на приладі У – 1, см, не менше	50	50	50
Еластичність плівки при вигині, мм, не більше	1	1	1
Адгезія методом решітчастих надрізів, бали	1	1	1
Твердість, ум.Од ТМЛ,маятн А	0.15	0.21	0.25

На кривих ДТА в зазначеному температурному інтервалі спостерігали наявність ендоефектів. Другий пік на кривих DTG зразків з органобентонітом знаходиться при температурі 285 °С для зразка ММНТ-акілбензилдиметиламоній хлориду та відповідає процесу термодеструкції модифікатора-четвертинної амонійної солі.

Слід зазначити, що термостійкість пентафталевого олігомеру, термодеструкція якого відбувається до 260°C, збільшувалася в композиціях з органобентонітом до 270-285°C.

Важливим також є зменшення загальної втрати маси зразком, модифікованими органобентонітом до 38%.

Таким чином, у органобентоніту в інтервалі температур 20-120 С зафіксовано мінімальну кількість адсорбованої води - 1-2% в порівнянні з вихідною глиною – 7%.

Наявність досить великого ендотермічного ефекту в інтервалі 200-350°C з втратою маси 15-20% для органобентоніту пов'язано з деструкцією органічної речовини.

Одна із задач роботи як результат наукового дослідження – створення інтумесцентного лакофарбового пігментованого матеріалу на основі полімерної водної дисперсії, що модифікована з використанням органобентоніту.

До рецептури вогнезахисної фарби інтумесцентного типу додавали 2% порошку синтезованого органобентоніту.

За розробленим в роботі технологічним процесом одержання інтумесцентного лакофарбового водно дисперсійного матеріалу було експериментально вироблено 1л фарби з використанням дисольвера з варіатором частоти обертання валу дискозубчастої мішалки та досліджені властивості покриттів.

Фізико-механічні властивості експериментального дослідження водно дисперсійного інтумесцентного матеріалу та покриттів на його основі представлені в табл. 3.

Таблиця 3. Фізико-механічні властивості водно дисперсійного інтумесцентного матеріалу та покриттів на його основі

Назва показника	Нормоване значення	Фактичне значення
Масова частка нелетких реч., мас %, не менше	64	65.4
Умовна вязкість (по ВЗ-246), 6 мм, T= 20 ±2°C, с не менше	200	280
Ступінь перетиру, мкм не більше	60	50
Колір покриття	Білий	Білий
Щільність, кг/м ³	1320	1347
Вогнезахисна ефективність, хв.	60	60
Товщина сухого шару фарби, мм	1,25	1.5
Витрати фарби, кг/м ² R60	1,75	1.75-2.0
Витрати фарби (для деревини не нижче першої групи вогнестійкості), кг/м ²	0,6-0,7	0.6-0.7

Порівняльний аналіз результатів з визначення фізико-механічних властивостей інтумесцентної фарби та покриттів на її основі дозволяє стверджувати, що розроблений матеріал внаслідок модифікації інтумесцентної системи при додаванні 2% органобентоніту, синтезованого за інтеркаляційним механізмом, сприятиме покращенню седиментаційної стійкості інтумесцентного матеріалу внаслідок збільшення в'язкості лакофарбової системи.

Порівняльна характеристика коефіцієнтів спучування інтумесцентної фарби, розробленої в роботі – 27см³/г та 20 см³/г для ІС [8], модифікованої 3% органобентоніту при застосуванні талового біс-гідроксіетилметиламоній катіону як інтеркалянта монтморилоніту свідчить про однаковий порядок величин коефіцієнтів інтумесценції для різних видів органомодифікованих бентонітів, що одночасно зміцнюють спінений коксовий шар та покращують термостійкість матеріалів, екологічні властивості за рахунок відсутності димоутворення при горінні матеріалів з монтморилонітом.

Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку.

Таким чином, виконання завдань дозволяє зробити наступні висновки:

1. Розроблено рецептуру вогнезахисної водно дисперсійної фарби із синтезованим в роботі органобентонітом у кількості 2%..
2. Вперше вивчено процес вибілювання природньої червоної бентонітової глини при активації хлоридною кислотою.
3. Складено схему технологічного процесу вибілювання бентонітової глини з метою одержання наповнювачів для лакофарбових матеріалів з

елементами ресурсо- та енергозбереження.

4. Інтеркаляційним методом проведено одержання органомодифікованого бентоніту на основі вибіленого червоного монтморилоніту за окисно-відновним механізмом при активації HCl.

5. Методами лазерної дифракції, ІЧ-спектроскопії, РФА, термогравіметричного аналізу досліджені зразки органомодифікованого монтморилоніту та встановлено ідентичність структури досліджених зразків кристалічній структурі монтморилоніту. Трансформація структури монтморилоніту при вибіленні, активації хлоридною кислотою, гідролізі солей заліза, нейтралізації та йонного обміну з катіонами натрію, органомодифікації ЧАС призвела до утворення суміші інтеркаляційних та ексофоліційних структур на основі монтморилоніту.

6. Із застосуванням лабораторного дисольвера з варіатором частоти обертання вала диско зубчатої мішалки одержана наноконпозиційна гібридна інтумесцентна вогнезахисна фарба, до складу якої введений органобентоніт на основі вибіленого та інтеркальованого диметиалкілбензидинамоній хлоридом монтморилоніту у кількості 2%.

7. Визначені фізико-механічні властивості фарби та покриттів на її основі та проведений порівняльний аналіз властивостей фарб без органобентоніту та модифікованої органобентонітом на основі диметиалкілбензидинамоній хлориду як інтеркалянта та монтморилоніту як неорганічної кристалічної матриці.

Список літератури

1. Технічний регламент щодо обмеження викидів летких органічних сполук унаслідок використання органічних розчинників у лакофарбових матеріалах для будівель та ремонту колісних транспортних засобів <http://surf.li/mqaxj>
2. Технічний регламент обмеження використання свинцю у лакофарбових матеріалах і сировинних компонентах. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/432-2021-%D0%BF#Text>
3. Galina Gurina, Pavlo Kozub, Svetlana Kozub, Natalia Saienko, Anna Skripinets Detonation Nanodiamonds as Part of Smart Composite Paintwork Materials Smart Technologies in Urban Engineering STUE 2022: Smart Technologies in Urban Engineering pp 393–402, pp 393–402. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-20141-7_366.
4. Suzdal'tsev E.I., Kharitonov D.V. (2004) Intensified Sintering of Lithium Aluminosilicate Ceramics. Refractories and Industrial Ceramics. Vol. 45, № 2, pp. 88–90. http://pesconf.nuczu.edu.ua/images/2022/Program_PES2023_130523_c.pdf
5. Galina Gurina, Yevhen Druzhyinin, Natalia Saienko, Anna Skripinets. Methods for Optimizing the Content of VOCs to Create Environmentally Friendly Materials for Protective Coatings/ Solid State Phenomena. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 2023, Vol. 350, pp. 21-30. doi:10.4028/p-QrkwR6

6. J.P. Zheng, L. Luan, H.Y. Wang, L.F. Xi, K.D. Yao. Study on ibuprofen/montmorillonite intercalation composites as drug release system. Applied Clay Science Volume 36, Issue 4, May 2007, pp. 297–301.
7. Гуріна Г.І., Каратєєв А.М. Накостенко Н. Спосіб вибілювання бентоніту. Патент на корисну модель № 114543. Заявка № u201609681 від 19.09.2016.
8. Г.І. Гуріна, К.В.Савченко. Наноккомпозити бентоніт–органічний олігомер. Фізика і хімія твердого тіла. Том 6(2), 2005. С. 315- 317.
9. Л. А. Андрющенко, В. Г. Борисенко, О. М. Кудін. М. М. Горонескуль. інтумесцентні вогнезахисні покриття у сучасному будівництві (огляд). Проблеми надзвичайних ситуацій. 2019. № 1(29), с.121-138.
4. Suzdal'tsev E.I., Kharitonov D.V. (2004) Intensified Sintering of Lithium Aluminosilicate Ceramics. Refractories and Industrial Ceramics. Vol. 45, № 2, pp. 88–90.
http://pesconf.nuczu.edu.ua/images/2022/Program_PES2023_130523_c.pdf
5. Galina Gurina, Yevhen Druzhynin, Natalia Saienko, Anna Skripinets. Methods for Optimizing the Content of VOCs to Create Environmentally Friendly Materials for Protective Coatings/ Solid State Phenomena. Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, 2023, Vol. 350, pp. 21-30. doi:10.4028/p-QrkwR6 <https://www.scientific.net/SSP.350.215>
6. J.P. Zheng, L. Luan, H.Y. Wang, L.F. Xi, K.D. Yao. Study on ibuprofen/montmorillonite intercalation composites as drug release system. Applied Clay Science Volume 36, Issue 4, May 2007, Pages 297-301
7. Gurina G.I., Karateev A.M. Nakostenko N. Sposib viviljuvannja bentonitu. Patent na korisnu model' № 114543.Zajavka № u201609681 vid 19.09.2016.
8. G.I. Gurina, K.V.Savchenko. Nanokompозити бентоніт–органічний олігомер. Фізика і хімія твердого тіла. Том 6(2), 2005. С. 315- 317.
9. Л. А. Андрющенко, В. Г. Борисенко, О. М. Кудін. М. М. Горонескуль. інтумесцентні вогнезахисні покриття у сучасному будівництві (огляд). Проблеми надзвичайних ситуацій. 2019. № 1(29), с.121-138.

Bibliography (transliterated)

1. Tehnichnij reglament shhodo obmezhenja vikidiv letkih organichnih spoluk unaslidok vikoristannja organichnih rozchinnikiv u lakofarbovih materialah dlja budivel' ta remontu kolisnih transportnih zasobiv <http://surl.li/mqxaaj>
2. Tehnichnij reglament obmezhenja vikoristannja svincju u lakofarbovih materialah i sirovinnih komponentah. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/432-2021-%D0%BF#Text>
3. Galina Gurina, Pavlo Kozub, Svetlana Kozub, Natalia Saienko, Anna Skripinets Detonation Nanodiamonds as Part of Smart Composite Paintwork Materials Smart Technologies in Urban Engineering STUE 2022: Smart Technologies in Urban Engineering pp 393–402, pp 393–402. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-031-20141-7_366.

Надійшла (received) 19.09.2023

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Гуріна Галіна Іванівна, Gurina Galina Ivanovna – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри Хімії та інтегрованих технологій ХНУМГ ім. О.М. Бекетова; м. Харків, Україна;

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7547-5508>

e-mail: Galyna.Gurina@kname.edu.ua

Кот Антоніна, Kot Antonina – директор ТОВ «Algol Chemicals LLC» e-mail: Galyna.Gurina@kname.edu.ua

Капліна Катерина Володимирівна, Kaplina Kateryna – студентка 1 курсу магістерського рівня вищої освіти ХНУМГ ім. О.М. Бекетова e-mail: Galyna.Gurina@kname.edu.ua

Владико Олександра Олександрівна, Vladyko Olexandra – студентка 2 курсу бакалаврського рівня вищої освіти ХНУМГ ім. О.М. Бекетова

e-mail: Galyna.Gurina@kname.edu.ua

GURINA GALYNA IVANIVNA, KOT ANTONINA, KAPLINA KATERYNA, VLADYKO OLEXANDRA

OXIDE-REDUCED MECHANISM OF Fe(III) OXIDE REMOVAL FROM MONTMORILLONITE

The article proposes a redox mechanism for the bleaching of bentonite lump red clay and produces fillers for white paints and varnishes. Nanostructures of different types have been studied: intercalation compounds, delaminated nanocomposites, and mixed-type nanocomposites. Using the methods of IR spectroscopy, XRF analysis, laser diffraction, and DTA analysis, samples of synthesized organomodified bentonite were studied and the fact of intercalation of alkylbenzyl-diethylammonium chloride molecules into the interlayer galleries of the crystalline inorganic matrix was established. A basic technological scheme for the production of bentonite fillers and organobentonite is presented. Nanocomposite hybrid paints and varnishes with the participation of new fillers and organobentonite have been obtained, and the physical and mechanical properties of new materials and coatings have been established.

Key words: bentonite, montmorillonite, nanocomposite paint and varnish materials, organobentonite, intercalation compounds