

MATERIALE DE ACOPERIRE ORGANO-ANORGANICE NANOSTRUCTURATE ORGANO-INORGANIC NANOSTRUCTURED COATING MATERIALS

ELENA CRĂCIUN¹, ANGHEL IONCEA², IOANA JITARU^{1*}, MARIUS GHIUREA³, OVIDIU OPREA¹

¹ Universitatea POLITEHNICA București Str. Polizu nr.1, cod 011061, București, România

² Metav Cercetare Dezvoltare, Str. C.A.Rosetti nr. 31, cod .020011, București, România

³ ICECHIM, Splaiul Unirii nr. 313, cod 030138, București, România

In această lucrare este realizat un produs de acoperire pe bază de dispersie organo – anorganică, preparat în sistemul format din polimer emulsionat-filer anorganic-aditivi. Structura, topografia, morfologia și stabilitatea termică a filmului de acoperire au fost determinate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și analiză termogravimetrică (TG). Proprietățile mecanice și electrice ale filmului uscat ca duritatea, rezistența la abraziune, rezistența la blocking, elasticitatea, flexibilitatea, rigiditatea dielectrică ca și proprietățile optice ale filmului au fost determinate și comparate cu cele ale unei acoperiri acrilice convenționale.

In this paper a water based organo-inorganic dispersion as coating material has been prepared in the system polymer emulsion – inorganic filler – additive. The structure, topography, morphology and thermal stability of the film coating have been determined by SEM and TG analysis. The properties of the dried film like hardness, scratch abrasion, blocking resistance, elasticity, flexibility, dielectrical rigidity and optical aspect have been determined and compared with those of the conventional acrylic coating.

Keywords: nanofillers, nanocomposite, silica sol, abrasion

1. Introducere

Industria de vopsele este una din sursele cele mai mari de poluare a mediului înconjurător și responsabilii de aceasta sunt compușii organici volatili (COV). Conform directivelor europene, COV înseamnă orice compus organic care are la 293,15K presiunea de vapori mai mare sau egală cu 0,01kPa [1].

În ultimii ani dezvoltarea materialelor nanocompozite a contribuit la crearea de vopsele hibrid cu structură nanocompozitivă (NC) care conțin dispersia în apă a două faze diferite: polimer organic și nanofileri anorganici.

Realizarea unor vopsele hibrid formate din materiale anorganice de dimensiuni nanometrice (cu proprietăți specifice ca stabilitate termică, coeficient scăzut de expansiune termică, duritate) și polimeri organici (având temperatură scăzută de procesare, elasticitate, flexibilitate) reprezintă o „tehnologie ecologică” în comparație cu acoperirile acrilice convenționale.

Printre nanofilerii utilizați în formularea acoperirilor peliculogene se disting nanoparticule metalice (Ag sau Cu cu dimensiuni < 100 nm) [2] oxizi metalici (ZnO, Al₂O₃, TiO₂), SiO₂ (gel, de piroliză, precipitată sau coloidală), CaCO₃ sau nanotuburi de C [2,3].

Pentru realizarea distribuției omogene a nanoparticulelor anorganice în dispersia de polimer

1. Introduction

The coatings industry is one of the biggest sources of the environmental pollution and the main responsible for that are VOC (volatile organic compounds). Following the European Directives VOC means any organic compound having at 293.15K a vapour pressure of 0.01kPa or more [1].

In the last years, the rapid development of nanomaterials contributes to create the hybrid paints with nanocomposite structure (NC) which contain dispersion in water of two different phases: organic polymer and inorganic nanofillers.

The preparation of hybrid paints formed by a nanometric inorganic moiety (with typical properties such high modulus, thermal stability, low coefficient of thermal expansion, hardness) and organic polymers (with low temperature processing, elasticity, flexibility), represents high potential for the future application. The use of such paints represent „the green technology” in comparison with conventional acrylic coatings.

Among the nanofillers used in coatings formulations there are distinguished metallic nano particles like Ag or Cu with size < 100 nm or compounds such as oxides like ZnO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ (gel, fumed, precipitated or colloidal), CaCO₃ or C nanotubes [2,3].

To ensure the homogenous distribution of nano particles in polymer dispersion is necessary

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel. +40 21 402 39 86, e-mail: ioanajitaru2002@yahoo.com

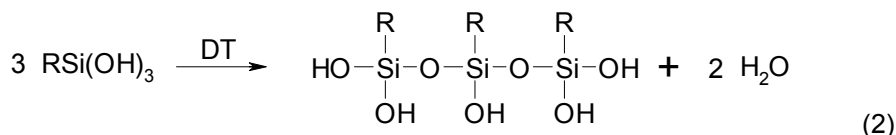
este necesară prevenirea separării celor două faze.

În acest scop au fost utilizate particule anorganice tratate cu agenți de cuplare siloxanici. Modificarea nanoparticulelor cu agenți de cuplare implică procese sol-gel [3] care cuprind reacții de:

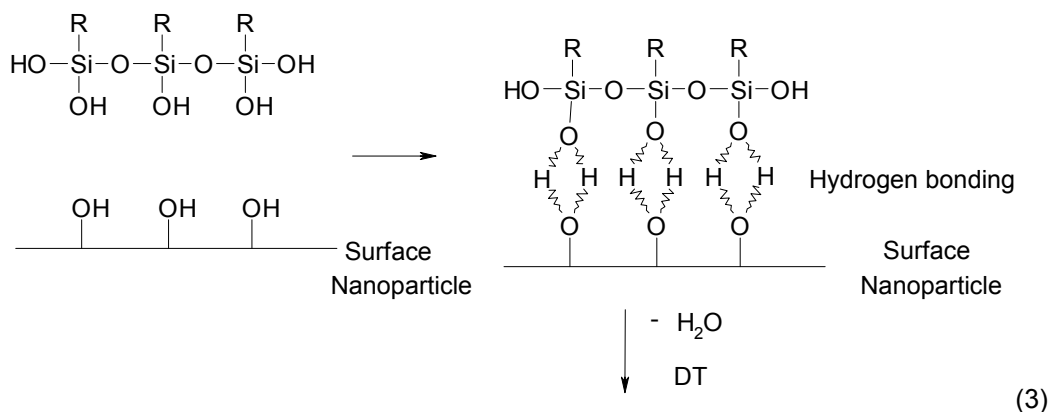
- Hidroliză / *hydrolysis*



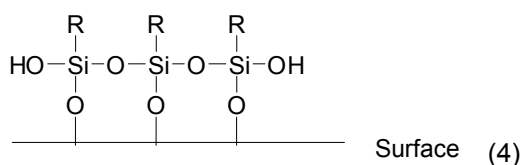
- condensare la oligomeri / *condensation to oligomers*



- formare de legături de hidrogen între grupările OH ale suportului (nanoparticule) și grupările OH ale oligomerilor / *the formation of hydrogen bond between OH groups of substrate (nanoparticles) and OH groups of oligomers*



- formare de legături covalente cu substratul prin pierdere de apă în timpul uscării
- *covalent bonds formation : covalent links are formed with the substrate (by the water loss during the drying)*



R este un radical organic nehidrolizabil care conține grupări funcționale prin intermediul cărora cuplează cu polimerul organic, realizând legătura între partea anorganică (nanofiler) și partea organică.

Datorită sinergiei celor două faze, filmul uscat de nanocompozit posedă două rețele interpenetrate: faza soft – a părții formatoare de film (polimer) și faza dură non-formatoare de film, reprezentată de materialul anorganic care realizează de obicei îmbunătățirea proprietăților filmului.

În NC, proprietățile polimerului ca elasticitate, flexibilitate, proprietățile optice (luciu și

to prevent the separation of organic and inorganic material in the mixture. For this, the treatment of inorganic particles with coupling agents of siloxane type was used.

The modification of nanoparticles using the siloxane coupling agent involves the sol-gel process [3] which consist in some reactions:

R is a nonhydrolyzable organic radical that contains a functionality which enable the coupling agent to bond with organic resins creating the bridge between inorganic (nanofiller) and organic part of nanocomposite.

Due to the synergy of two phases, the dry film of nanocomposite posses two interpenetrated networks: the soft - film forming polymer phase and a hard non-film forming inorganic domain with the advantage in improvement of the film properties.

In NC, the properties of soft polymer like elasticity, flexibility, optical aspects (glosy and transparency) are combined with the antagonistic

transparentă) sunt combinate cu caracteristicile fazei dure anorganice ca, rezistență la abraziune, duritate, stabilitate termică și rezistență chimică.

În mod obișnuit aceste proprietăți antagoniste nu se întâlnesc împreună nici în vopselele convenționale diluabile cu apă (fără nanofileri) nici în vopselele diluabile cu apă care conțin fileri micronizați.

În această lucrare este obținut un material nanocompozit (produs de acoperire peliculogen hibrid, cu structură nanocompozitică), care prezintă proprietăți mecanice și electrice îmbunătățite în comparație cu acoperirile organice tradiționale diluabile cu apă.

2. Partea experimentală

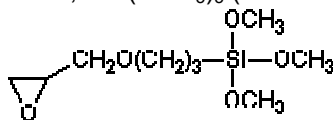
2.1. Prepararea dispersiei de nanocompozit (formulările 1-5)

Pentru a investiga și compara proprietățile unor lacuri transparente (acoperiri peliculogene având structură de nanocompozit) cu acoperirile peliculogene acrilice convenționale au fost realizate mai multe variante (formulări) de lacuri.

Toate variantele de acoperire peliculogenă investigate, au fost preparate utilizând:

- dispersie anionică de copolimer acrilic cu autoreticulare, conținând grupări funcționale – COOH și având morfologie core-shell [4];

- nanofiler : silice coloidală cu dimensiune medie 7-25 nm și suprafață modificată cu epoxisilan, $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ (unde R=glicidoxipropil) [4];



- agent de coalescență: trimetil-pentandiol-monoizobutirat

- agent de neutralizare: 2- amino-2-metil-1-propanol

La formarea și întărirea filmului de NC, concură trei mecanisme: - autoreticularea polimerului acrilic; - evaporarea apei și coalescența și - esterificarea între grupele funcționale ale polimerului și inelul oxiranic al epoxisilanului care acoperă solul de SiO_2 .

Cantitatea de agent de coalescență utilizată este calculată pentru formarea filmului la 0°C și reprezintă 3% din masa polimerului uscat [5].

Amina a fost utilizată pentru neutralizarea completă a formulărilor ($\text{pH}=8-10$) și pentru a asigura stabilitatea dispersiei; cantitatea de aditiv a fost calculată, considerând indicele de aciditate al polimerului (AN, mg KOH/g)

$$m_{\text{amina}} = M_{\text{amina}} \times \text{AN} \times m_{\text{rășină}} / 56100$$

unde M_{amina} este masa molară a aminei; $m_{\text{rășină}}$ este masa polimerului [6].

characteristics of hard inorganic phase like hardness, the abrasion resistance, thermic stability, and chemical resistance. Usually can not meet these antagonistic properties together neither in conventional water based paints without fillers nor in water based coatings with micronised fillers. In this paper has been prepared water based organo-inorganic coatings, having nanocomposite structure and improved mechanical and electrical properties (compared with the traditional organic water based coatings).

2. Experimental part

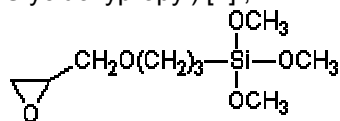
2.1. Preparation of nanocomposite dispersion (formulations 1-5)

Transparent laquer samples of nanocomposite coating (NC) have been prepared to investigate and compare the properties of NC versus conventional acrylic coatings.

All samples (formulations) have been prepared using:

- selfcrosslinking acrylic copolymer in anionic dispersion, containing – COOH functional groups and having a core shell morphology [4];

- nanofiller : colloidal silica having the size between 7-25 nm and surface modified with epoxysilan $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$ (where R=3-Glycidoxypropyl) [4];



- coalescent agent : trimethyl-pentandiol-monoisobutylate

- neutralisation agent : 2- amino-2-metil-1-propanol

At the forming and hardening of NC film compete three mechanisms: one is selfcrosslinking of the acrylic polymer, second is water evaporation and coalescence and the last is the esterification between functional groups of the polymer and oxiranic ring of the epoxysilan which cover the SiO_2 sol.

The quantity of coalescent used is calculated for 0°C film formation temperature and represent 3% from total mass of dried polymer [5].

The amine additive was used for the complete neutralisation of the laquer formulation ($\text{pH}=8-10$) and for the ensure of the dispersion stability; the quantity of aditive was calculated from acid number (AN, mg KOH/g) of polymer:

$$m_{\text{amine}} = M_{\text{amine}} \times \text{AN} \times m_{\text{resin}} / 56100$$

where M_{amine} is molar mass of amine; m_{resin} is mass of polymer [6].

Probele au fost preparate cu diferite procente de sol de silice raportate la masa de polimer solid: 0% (Formulara 1), 10% (Formulara 2), 20% (Formulara 3), 25 % (Formulara 4) și 30% (Formulara 5).

Procentul maxim de nano silice utilizată pentru formularea de NC este dat de cantitatea limită care păstrează nemodificate proprietățile optice (luciu și transparență) față de formularea fără nanofiler. La procente de silice sol mai mari de 30%, transparența se modifică.

Concentrația volumică de pigment (PVC) a formulărilor testate (dispersie apoasă de NC) a fost între 5 și 10% și s-a calculat după formula:

$$PVC = 100 \times (V_P + V_F) / (V_P + V_F + V_{\text{rășină solidă}}) [\%]; [7,8]$$

unde V_P = volumul de pigment, V_F = volumul de filer, $V_{\text{rășină solidă}}$ = volum de polimer uscat + volumul de agent de coalescență (fără COV).

Acoperirile NC investigate au fost aplicate prin pulverizare pe metal, sticlă sau polietilenă. Filmul uscat cu grosime de 50-90 μm , a fost reticulat la temperatura camerei (TC) timp de 24 ore și respectiv 7 zile.

3. Rezultate și discuții

3.1. Caracterizarea morfologică și topografică a nanocompozitului

Formulările 1-5 ale nanocompozitului reticulat au fost caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și analiză termogravimetrică (TG).

Analiza SEM a filmului monostrat și multistrat.

Topografia, morfologia, analiza elementelor și distribuția acestora în microstructură au fost investigate utilizând microscopul electronic de baleiaj Quanta Inspect F prevăzut cu tun de electroni cu emisie în câmp (FEG), spectrometrul de raze X dispersiv în energie (EDAX) cu rezoluție 133 eV la MnK.

Imaginile suprafețelor de film au fost obținute prin trei metode de investigare: în regim de presiune joasă cu detector de câmp larg (LFD), în regim de presiune ridicată și regim de tensiune accelerată 30kV cu detector de electroni secundari (ETD) și cu detector de electroni retroîmprăștiați (BSED)

Topografia filmului monostrat (90 micrometri) și multistrat (300 micrometri), demonstrează structura heterogenă a NC și distribuția omogenă a particulelor anorganice (culoare albă) în matricea organică (fig.1, 2, 4.). Morfologia NC prezintă rețeaua anorganică întrepătrunsă cu matricea organică, fără separare de faze și textura NC din filmul multistrat (fig. 3 - 7) evaluate în secțiunea filmului.

The samples were prepared with different percent of silica sol reported to solid polymer: 0% (Formulation 1), 10% (Formulation 2), 20% (Formulation 3), 25 % (Formulation 4) and 30% (Formulation 5).

The maximum quantity of nano colloidal silica used for formulation of NC, was chose in order to maintain the optical aspect (gloss and transparency) similar with formulation without nanofiller. A procent of nanosilica over 30 % affected transparency of the NC film.

The pigment volume concentration (PVC) of tested formulations (aqueous nanocomposite dispersions) was between 5 and 10% and follows the formula:

$$PVC = 100 \times (V_P + V_F) / (V_P + V_F + V_{\text{Solid resin}}) [\%]; [7,8]$$

where V_P = pigment volume, V_F = filler volume, $V_{\text{Solid resin}}$ = dried polymer (volume) + coalescent (VOC free) volume.

The investigated nanocomposite coatings were applied by spraying on metal, glass or polyethylene. Dried films with 50-90 μm thickness were obtained at room temperature after 24 hours or 7 days.

3. Results and discussion

3.1. Nanocomposite characterisation

Nanocomposite formulations 1 – 5 have been characterised by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis.

Scanning electron microscopy (SEM) analysis for monolayer and multilayer films

The topography, morphology, elemental composition of NC as well as distribution of elements in the microstructure were investigated using Quanta Inspect F scanning electron microscope with FEG (field emission gun), and X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDAX) with 133 eV resolution at MnK.

The micrographs of the film surface were obtained in low-pressure regime with large film detector (LFD) and in high-pressure regime at an accelerating voltage 30 kV by secondary electron detector (ETD) and backscattered electron detector (BSED).

The topography of top coat of dried film has been evaluate for monolayer and multilayer (300 micrometers) films which show the heterogeneous particles structure and homogenous distribution of inorganic (white spots) and organic matrix (Fig.1, 2, 4.) The morphology of NC reveals the interpenetration of inorganic skeleton through polymer matrix without phase separation and the texture of this nanocomposite are different depending on drying condition.

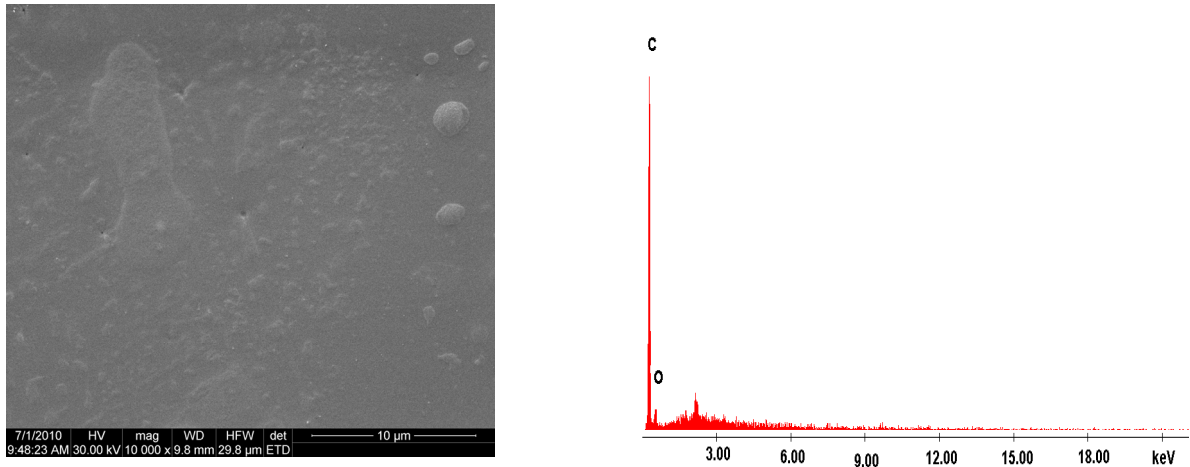


Fig.1 - Imagine SEM și spectru de energie dispersivă de raze X (EDAX) a suprafeței de film monostrat pentru formularea 1 (0% nanosilice) utilizând ETD / *SEM image and energy dispersive X-ray spectrum (EDAX) of the monolayer film surface for formulation 1 (0% nanosilica) using EDT.*

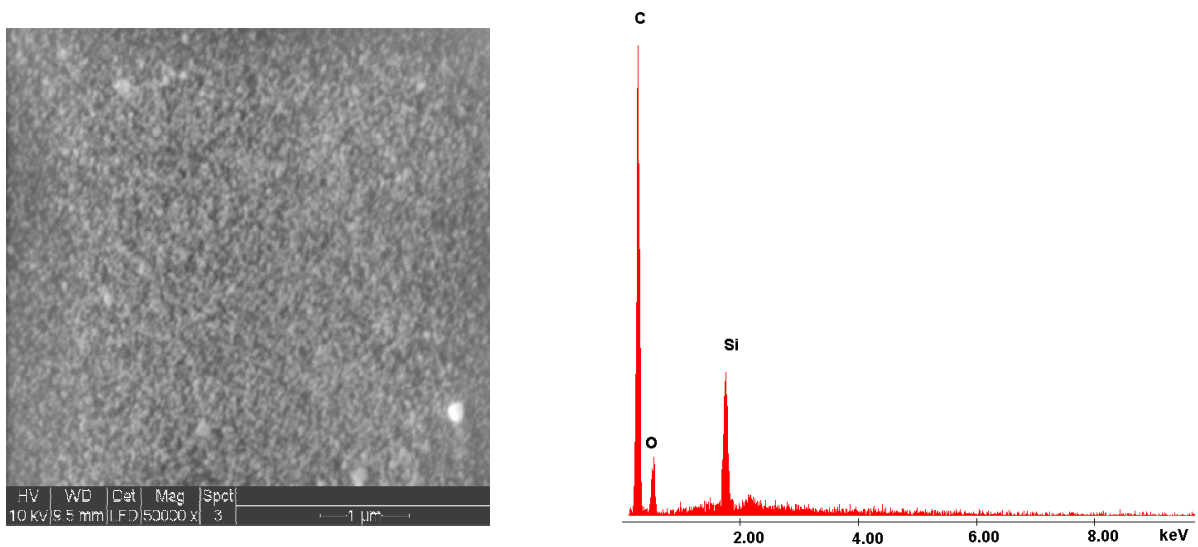


Fig.2 - Imagine SEM (50000x) și EDAX a suprafeței filmului monostrat, formularea 5 (LFD și ETD) / *SEM image (50000x) and EDAX of monolayer film surface for formulation 5 (LFD and ETD).*



Fig.3 - Imagine SEM (800x) a secțiunii în filmul multistrat, formularea 5 (30% nano silice) utilizând ETD / *SEM image (800x) of a section in a multilayer film with formulation 5 (30% nano silica) using EDT.*

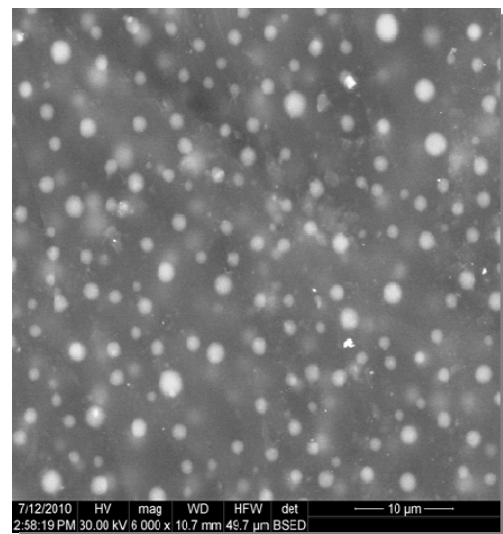


Fig.4 - Imagine SEM (6000 x) a zonei E, a suprafeței filmului multistrat, formularea 5 utilizând BSED / *SEM image (6000 x) of E zone from multilayer surface of formulation 5 using BSED.*

Filmul multistrat, prezintă structură de rețea și a fost obținut din patru straturi reticulate în condiții diferite: primul strat a fost reticulat 7 zile la TC (zona E), stratul secundar a fost reticulat la 30°C/24 h și este reprezentat de secțiunile D și C, stratul trei, localizat în zona B a fost reticulat la 40°C/12 h, iar stratul 4, situat în zona A a fost reticulat la 45°C/24 h.

Analiza EDAX pentru formularea 5, prezentată în figura 2, confirmă compoziția C, O, Si și distribuția omogenă a acestor elemente.

Analiza termogravimetrică

Analiza TG a formulărilor 1 (fără silice) și 5 (cu 30% silice) este prezentată în figura 8.

Se observă stabilitatea termică relativ ridicată a filmelor; descompunerea termică a filmelor în două trepte, în intervalul 210-480°C, nu este influențată de conținutul în nanosilice (fig.8).

4. Proprietățile mecanice și electrice ale nanocompozitului

Incerările pentru rezistențe mecanice și electrice au fost realizate pe film NC monostrat (formularea 5) cu morfologia arătată în figura 2 iar rezultatele determinărilor au fost comparate cu cele ale formulărilor 1-4.

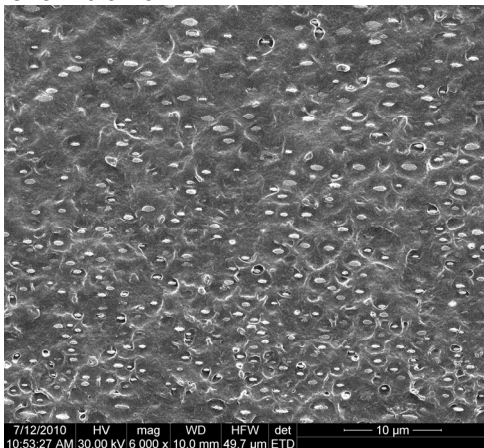


Fig.6 - Imagine SEM (6000 x) pentru stratul doi (secțiune C și D) / SEM images (6000 x) for the second layer (section C and D).

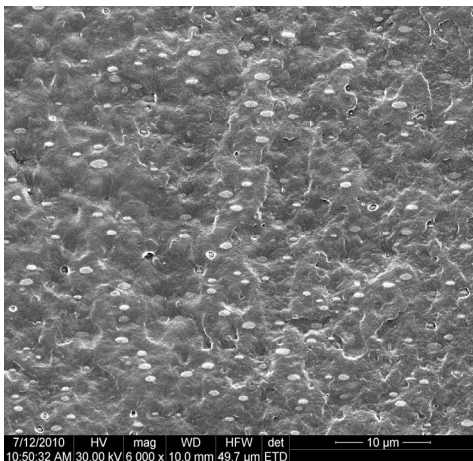


Fig. 7 - Imagine SEM pentru stratul trei (Secțiune B, 6000 x) și stratul 4 (Secțiune A, 12000 x) / SEM image for third layer (Section B, 6000 x) and four layer (Section A, 12000 x).

In a multilayer film section (Fig 3-7), there are four layers: first layer was dried at room temperature (RT)/7 days (site E), second layer is represented by D and C sites (30°C/24 h), the third layer represented by B site (40°C/12 h) and the last layer by A site (45°C/24 h). Each layer possesses the network structure.

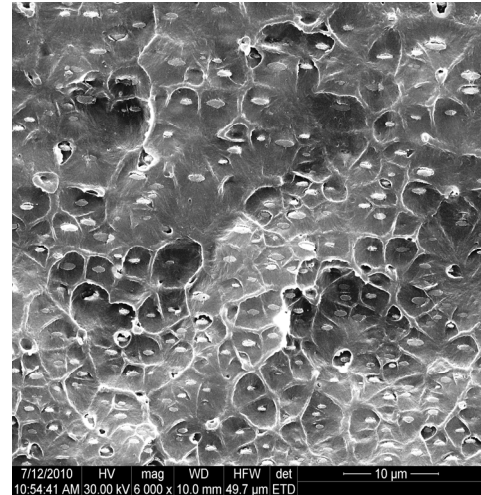
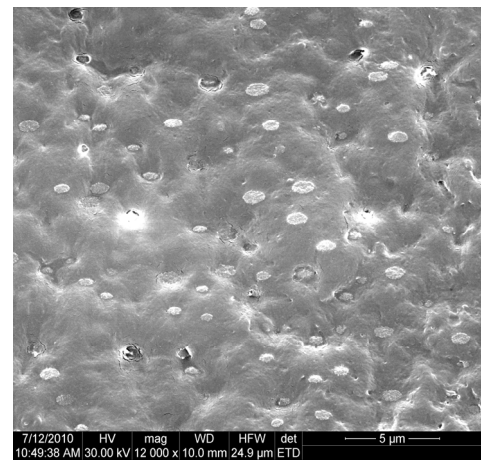
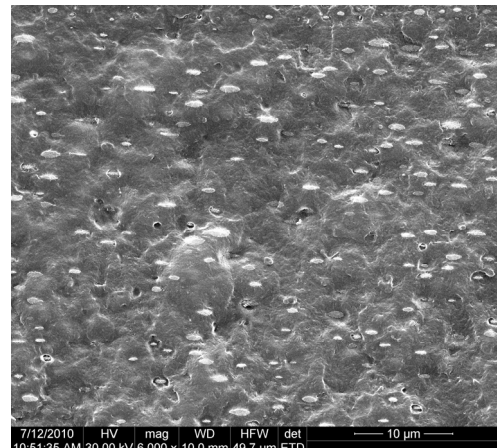


Fig.5 - Imagine SEM (6000 x) pentru primul strat (secțiune E), formulare 5 / SEM image (6000 x) for the first layer (section E).



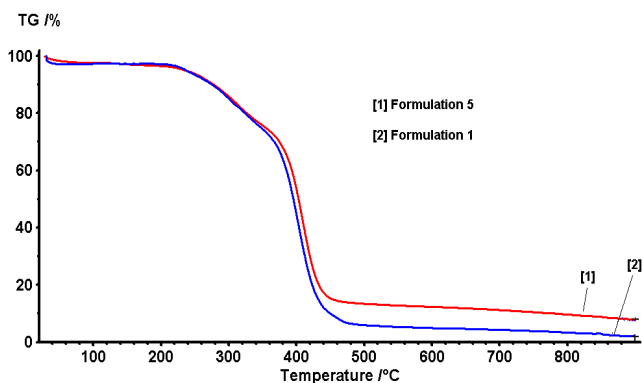


Fig. 8 - Analiza TG pentru formulările 1 și 5 / TG analysis of formulation 1 and 5.

A. Evaluarea durității s-a făcut prin două metode:

Prima metodă, ISO 1518, demonstrează rezistența la zgâriere prin penetrarea unui ac încărcat cu sarcini diferite: 100 g, 200 g, 300 g, 400 g, 500 g. În timpul testării acul a fost încărcat progresiv cu discuri cu greutatea de 100 g iar deplasarea acestuia pe suprafața filmului s-a făcut cu viteză constantă de 40 mm/s. Formularea 1 (lac acrilic pur) este zgâriată la încărcarea cu 100 g. La formularea 2 acul a penetrat pelicula la 200 g iar la formularea 5 (cu concentrație maximă de silice) pelicula a fost zgâriată la 400 g.

A doua normă de evaluare (EN ISO 1552), utilizează pendulul Persoz iar exprimarea durității se face prin cuantificarea (în sec) a oscilațiilor pendulului (tabelul 1).

Thermogravimetric analysis

The thermal analysis of Formulation 1 (pure polymer) and Formulation 5 (30% silica content) is presented in Fig.8. It was observed relative high thermal stability of the films: thermal decomposition in two steps between 210 – 480°C was not influenced by the nanosilica content.

4. Mechanical and electrical properties of nanocomposite (Formulations 1-5)

The tests for mechanical and electrical resistance was made on NC monolayer film (Formulation 5, with morphology showed in Fig. 5 in comparison with others Formulations 1-4).

A. *The hardness investigation* of the prepared compositions was carried out using two methods.

First method, ISO 1518, was used to assess the resistance of a dry film, to penetration by scratching with a weighted needle with different loads 100 g, 200 g, 300 g, 400 g, 500 g. During the tests the needle was loaded with discs (with step device increase mass by 100 g from 100 g to 500 g) and moved with constant speed (40mm/s). At the Formulation 1, which is pure acrylic lacquer, the needle penetrates at 100 g load. The scratch was observed at 200 g on the Formulation 2 and at the maximum concentration of nanofiller, the layer was penetrated at 400 g.

The second method, EN ISO 1552, involves the Persoz pendulum; assess the hardness by

Tabelul 1

Evaluarea durității pentru formularea 5 prin metoda pendulului / Hardness values determined by pendulum method

Condiții de uscare Drying conditions	Valori ale durității [sec], determinate prin metoda pendulului Hardness values [sec] determined by pendulum method				
	Formularea Formulation 1	Formularea Formulation 2	Formularea Formulation 3	Formularea Formulation 4	Formularea Formulation 5
24h la / at TC	35	58	78	82	85
7 zile la /days at TC	39	65	83	90	117

Conform ambelor metode folosite, testele de duritate demonstrează că NC având formularea 5 posedă duritate dublă față de formularea 1 (fără nanofileri).

B. *Testele de rezistență la abraziune* demonstrează că lacul acrilic pierde 80% din masa inițială după 50 de cicluri de polizare cu rola abrazivă nr. CS 17 în timp ce formulările nanocompozitive sunt mai rezistente (formularea 2 pierde 60% din masă, formularea 3 pierde 55% iar formularea 4 pierde 45%); cantitatea minimă de masă îndepărtată prin abraziune este de 35% și corespunde formulării cu conținut de 30% nano silice. Testele s-au efectuat pe filme reticulate 7 zile la TC, utilizând un aparat de abraziune recomandat în norma ASTM D 4060.

C. *Rezistența la fisurare* a fost evaluată după standardul ASTM D 522, utilizând pentru îndoirea filmului de lac, mandrina cu diametru

measuring oscillation amplitude of a pendulum.

The evaluation of hardness was made after drying at room temperature, 24 hours or 7 days (Table 1)

The nanocomposite having Formulation 5 has double hardness value on both test methods in comparison with Formulation 1 (without nanofiller).

B. *The results of abrasion resistance evaluation* show that traditional acrylic lacquer loss 80 % mass during the abrasion with abrasive role nr.CS 17 after 50 cycles and the nanocomposite coatings with silica sol are more resistant (Formulation 2 lost 60% mass, Formulation 3 lost 55% and formulation 4 lost 45%) ; the minimum mass lost is 35% corresponds to 30% silica sol content. The test was made using the test abramer following norm ASTM D 4060 and samples was dried

de 1 mm. Toate formulările testate au avut grosime film umed 90-100 micrometri și au fost uscate 7 zile la TC. După îndoire toate eșantioanele au fost fără fisurare ceea ce dovedește că materialul anorganic nu a modificat flexibilitatea filmului.

D. *Testele de rezistență la ambutisare (teste de elasticitate)* au arătat că la deformația de 7-7,5 mm toate formulările sunt stabile. Pentru realizarea acestor teste s-au utilizat filme de aceeași grosime, iar suportul metalic acoperit cu aceste filme a fost deformat cu un profil hemisferic la presiunea de 280 N/mm² și viteza de 0,2 m/s.

E. *Testul la voltaj înalt* a fost realizat pentru formulările 1 și 5 pe filme cu grosimi cuprinse între 30 și 40 micrometri. Pentru formularea 1 (fără silice) descărcarea de sarcină s-a realizat la 2000 volți iar pentru filmul de nanocompozit la 4000 volți. Îmbunătățirea rigidității dielectrice se explică prin reducerea migrării de sarcină și descreșterea porozității în masa nanocompozitului [9].

F. *Rezistența la "blocking"*. În general, pentru acoperiri peliculogene cu PVC scăzut trebuie găsit un compromis între elasticitate și duritate așa încât să se obțină o bună rezistență la blocking (lipirea pieselor vopsite și uscate la presare) și o bună elasticitate care să asigure stabilitate la intemperii [8]. Toate formulările testate au avut elasticitate și flexibilitate comparabilă iar rezistența la blocking a crescut proporțional cu conținutul de silice, evaluare prezentată în tabelul 2. Testul a fost realizat cu o presă de 400 g/cm²/24 h iar deprecierea suprafețelor a fost evaluată vizual și notată de la 1 la 5 (0 = excelent, 5 = cel mai depreciat) Așa cum se vede în tabelul 2, NC cu 30% silice are rezistența la blocking îmbunătățită față de restul formulărilor, chiar și la temperatură ridicată.

before testing 7 days at room temperature.

C. *The cracking resistance* was evaluating after ASTM D522 using the smallest conical mandrel with 1 mm diameter for bend the panels covered with coatings. All the formulations were applied at thickness 90-100 mm wet and dried 7 days at room temperature. After the bending, all formulations exhibit the aspect without cracking.

D. *The cupping resistance (elasticity)* ISO 1520 showed that all the Formulations had the depth of deformation at 7-7.5 mm without cracking. For these tests, all paints had the same thickness; the coated panels were stressed with the hemispherical indenter, pressure 280 N/mm² and speed 0.2 m/s.

E. *The high voltage test* was made for Formulation 1 and Formulation 5 with 30-40 microns thickness. The value of spark discharged was 2000 volts for Formulation without silica and 4000 volts for nanocomposite film. The explanation of improvement of dielectric rigidity is the new structure with reduced charge migration and decreased porosity in bulk NC [9].

F. *The blocking resistance*. For water based acrylic coatings with low PVC, a compromise between hardness and elasticity must to be found, which yields to good blocking resistance and sufficient elasticity to ensure weathering stability [8]. All tested formulations, had the comparable elasticity and flexibility (cracking resistance) and the blocking resistance increased proportionally with the nanosilica content as in Table 2. The blocking test was made with press 400 g/cm²/24 h and the surface damaged and marked was visually evaluated: 0=excellent ; 5=worst. As we can see, in Table 2, the NC with 30% silica sol improved the blocking resistance even at elevated temperature.

Tabelul 2

Valoarea rezistenței la "blocking" pentru formulările de acoperiri NC
Values of blocking resistance for the tested NC coatings

Condiții de testare <i>Experimental conditions</i>	Valori ale rezistenței la "blocking" / Values of blocking resistance				
	Formulare <i>Formulation</i> 1	Formulare <i>Formulation</i> 2	Formulare <i>Formulation</i> 3	Formulare <i>Formulation</i> 4	Formulare <i>Formulation</i> 5
24 h / TC	1	1	1	0.9	0.85
24 h / 50 °C	4.5	4	2.2	2	1.2
24 h / 100 °C	5	4	2.5	2	1.2
7 zile/days / TC	0.8	0.7	0.5	0.5	0.15
7 zile / days / 50 °C	5	4	2	1.8	1
7 zile /days /100°C	5	3.9	2.8	1.5	0.3

3. Concluzii

O dispersie organo-anorganică de material de acoperire a fost preparată într-un sistem format din emulsie de polimer acrilic-nanosilice ca filler-aditivi.

3. Conclusion

A water based organo-inorganic dispersion as coating material has been prepared in the

Rezultatele analizei SEM demonstrează că acoperirea nanocompozitivă are rețea organică interpenetrată cu scheletul anorganic, structură omogenă, compactă distribuție uniformă a elementelor componente, păstrând nemodificate proprietățile optice (luciu și transparență).

Testele experimentale (duritate, rezistență la abraziune, elasticitate, flexibilitate, rezistență la blocking, rigiditate dielectrică) demonstrează că proprietățile mecanice și electrice ale filmelor sunt controlate de prezența nano silicei iar distribuția uniformă a silicei în matricea organică are un rol decisiv în îmbunătățirea calității filmelor.

Mulțumiri

Acest studiu a fost susținut din proiectele CNCSIS-UEFISCU PN II-idei cod ID_1043/2007 și ID_1364/2008

REFERENCES

1. xxx, European Union Directive 2004/42/EC & 1999/13/EC
2. M.Georgescu, N.Saca, and G.Voicu, The behaviour of some blended cements containing limestone filler exposed into MgCl₂ solution, Romanian Journal of Materials, 2010, **40**(4) 271.
3. S.Sepeur, N.Laryea, and S.Goedicke, Nanotechnology, Vicentz Network, Hannover, 2008, p.19, p.56-60.
4. P. Bell, Effect of nanofillers in adhesive and aesthetic properties of resin composites, NeoResins Bull, 2001, **1**, 25
5. B.Muller, and U.Poth, Coatings Formulation, Vicentz, Hannover, 2006, p 61, p 170.
6. J.Leuninger, F.Tiarks, H.Wiese, and B.Schuler, *Farbe&Lack*, 2004, **10**, 30.

system acrylic polymer emulsion – nano silica as filler – additives.

The results of SEM analysis reveal that the nanocomposite coating has an interpenetrated network organic and inorganic skeleton, with homogenous structure, uniform distribution of elements and compact structure and posses unaltered optical properties (glass and transparency).

Our experimental tests (hardness, scratch abrasion, blocking resistance, elasticity, flexibility, dielectrical rigidity) demonstrate that the mechanical and electrical properties are controlled by the presence of nano silica and the uniform distribution of inorganic particles in organic matrix has a decisive role in improvement of film qualities.

Acknowledgments

This work was supported by CNCSIS-UEFISCU project PN II-Ideii code ID_1043/2007 and PN II-Ideii code ID_1364/2008

7. H.Schmidt and R.Kasemann, Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites, New J.Chem.,1994,**18**,1117.
8. J.Livage, C.Sanchez, M.Henry and S.Doeuff, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, Solid State Ionics, 2002, **32-33**, 633.
9. F. De Matteis, P. Proposito, M. Casaboni, M. L. Grilli, E. Di Bartolomeo and E. Traversa, Electrical Properties of Sol-Gel Processed hybrid Films, J. Sol-Gel Science and Technology, 2003, **26**, 1081.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS

The International Conference of Nanotechnology Research and Commercialisation (ICONT2011), 06 - 09 June, 2011, Sabah, Malaysia

The main objective of the conference is to provide a communication stage for Malaysian scientists working in the field of nanoscience and nanotechnology with their counterparts from Asian and rest of the world. The conference is expected to create effective networks among the research institutes universities, institutions and companies and to promote the inter-countries and interdisciplinary collaborations and hence will greatly contribute to the rapid progress in the nanotechnology research.

The Scope of ICONT 2011

- Nanomaterials: nanoparticles, nanowires, carbon nanotubes, functionalized polymers, etc.
- Nanodevices, Nanoelectronics and Nanophotonics
- Nanobiotechnology, Nanomedicine and Drug Delivery Systems
- Nanofabrication and Self-organization systems
- Nanotechnology Application including in Energy, Environment and Health
- Nanotechnology Standardisation
- Nanoparticles Toxicology, Health and Safety
- Societal and Environmental Impacts and other related topic including nano initiative and policy

Contact: <http://icont2011.sirim.my/#>
