

Г. Р. Николаенко

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТРИЦАХ

Ключевые слова: наночастицы серебра, полиуретановая дисперсия, кожа специального назначения.

Рассмотрена возможность применения наночастиц серебра в кожевенной промышленности. Исследовано влияние применения наночастиц серебра для наполнения полимерных дисперсий, применяемых в качестве закрепителя в процессах и операциях покрывного крашения кож.

Keywords: silver nanoparticles, polyurethane dispersion, leather special purpose.

The possibility of using silver nanoparticles in the leather industry. The influence of the use of silver nanoparticles for filling polymer dispersions used as a fixative in the processes and operations of coating dyeing leather.

Введение

Кожи специального назначения эксплуатируются в чрезвычайно сложных условиях, и поэтому должны обладать высокими эксплуатационными свойствами – высокими физико-механическими показателями, хорошей устойчивостью к многократному изгибу и истиранию, высокой адгезией [1]. На физико-механические показатели кожи влияет целый комплекс факторов: состояние исходного сырья, качество проведения процессов и операций выделки. Важную роль для эксплуатационных свойств кожи играет процесс покрывного крашения, где каждый слой покрытия приносит свой «вклад» в качество готовой кожи.

Сегодня предприятия по производству кожи отдают предпочтение зарубежным химическим материалам: красителям и покрывным композициям. Пленкообразователи и покрывные композиции зарубежного производства обладают высокими показателями качества, но при этом, отличаются значительной ценой. Поэтому актуальной проблемой кожевенной промышленности является повышение качества пленкообразователей отечественного производства, что позволит сократить издержки предприятия на химические материалы, и тем самым снизит себестоимость выпускаемой продукции.

Уникальные свойства полимерных нанокомпозиций, образуемых при внедрении наночастиц (НЧ) металлов в полимерные матрицы, в последнее время привлекают пристальное внимание исследователей. Эти свойства определяются именно нанометрическими размерами внедряемых частиц и не наблюдаются для частиц большего размера или обычных объемных образцов металла. Наибольшее число исследований посвящено структурированию полимерных материалов наночастицами серебра. Это вызвано относительной простотой получения таких композиций, а также наличием наиболее сильного (из всех изученных благородных металлов) плазмонного резонанса у наночастиц серебра [1].

Известна работа [2] по модифицированию пенополиуретана нанодисперсными керамическими наночастицами. Основной целью такого модифицирования было получение пенополиуретана, удовлетворяющего по физико-механическим свойствам (прочность, стойкость к изгибам, истиранию) для изготовления протезов стоп.

Авторами разработан способ [3] для нанесения покрытий на натуральную кожу дисперсий поли-

уретана и суспензионных полимеров, в состав которых входят частицы оксида кремния, размером до 100 нм. В результате кожи приобретают стойкость к биоразрушениям, что подтверждается результатами исследования. Существенным недостатком метода является то, что после обработки ухудшаются гигиенические свойства обрабатываемого материала.

Интерес к получению и изучению физико-химических свойств наноструктурированных дисперсий вызван широким спектром их возможных применений, где сами наночастицы серебра несут разнообразные функции.

Достижения в области нанохимии и физики «кластеров» указывают на то, что свойства материалов, содержащих ультрадисперсные компоненты, определяются размерами и структурной организацией отдельных наночастиц, продуктов их ассоциации или взаимодействия с другими компонентами системы.

Основная цель всех современных исследований в области наноструктурированных материалов сводится к тому, чтобы получить в полимерных и других матрицах равномерное распределение частиц с узким размерным интервалом. Вместе с тем, широкому практическому использованию наноструктурированных металлов препятствует их высокая реакционная способность и сильно выраженная зависимость свойств от размерности, состава и поверхностных примесей. В связи с этим необходимы методы, позволяющие контролировать агрегацию частиц в процессе получения. Создание материалов, включающих в свой состав наночастицы, связано с проблемой повышения их стабильности.

Одним из перспективных направлений исследования в этой области является поиск низко- и высокомолекулярных соединений, а также полимерных систем, пригодных для стабилизации и поверхностной модификации ультрадисперсных частиц.

Применение коллоидного серебра в производстве кож специального назначения, сегодня, является достаточно важной задачей кожевенной промышленности. Для решения этой задачи необходимо подобрать полимерную дисперсию и оптимальное количество наночастиц серебра для структурирования, в целях получения материала с повышенными эксплуатационными свойствами.

Экспериментальная часть

Коллоидный раствор серебра разработан и получен на кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Казанского национального исследовательского технологического университета. Синтез наночастиц серебра проводили по методике, описанной в работе [4] и в качестве стабилизирующей добавки использовалась натриевая соль полиакриловой кислоты.

Методика синтеза коллоидного раствора серебра:

К $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль нитрата серебра AgNO_3 , растворенного в 100 мл бидистиллированной воды, добавляли $1,55 \cdot 10^{-2}$ моль гидроксида натрия NaOH до полного осаждения оксида серебра Ag_2O . Полученный осадок промывали бидистиллированной водой и отфильтровывали, затем Ag_2O растворяли в 100 мл водного аммиака (0,4 масс. %, $2,3 \cdot 10^{-2}$ моль) с образованием бесцветного прозрачного раствора комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. После этого, к полученному раствору медленно по каплям, при легком перемешивании на магнитной мешалке добавляли $1 \cdot 10^{-2}$ моль натриевой соли В-2. Полученный раствор перемешивался около 2 ч. Далее к смеси добавляли $1,11 \cdot 10^{-2}$ моль глюкозы при слабом перемешивании до полного ее растворения. Процесс восстановления серебра инициировали ультрафиолетовой (УФ) лампой ($\lambda = 365$ нм, 35 Вт) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке раствора в колбе из кварцевого стекла на протяжении 8 ч. Реакция протекала при комнатной температуре. После 8 ч действия УФ-света получались прозрачные окрашенные дисперсии наночастицами серебра (концентрация по металлу ~ 10 мг/мл), стабилизированные олеиновой кислотой.

Распределение полученных наночастиц серебра по размерам, определяли методом фотонного корреляционного спектрометра (ФКС) с помощью спектрометра PhotoCor Complex (Россия). Образец облучали линейно поляризованным светом с длиной волны $\lambda = 654$ нм, источником которого служил диодный лазер Photocor-DL/R. Автокорреляционную функцию интенсивности рассеянного света измеряли при угле 90° . Измеряется рассеянное излучение с помощью фотозлектронного умножителя (ФЭУ), работающего в режиме счета фотонов. После преобразования сигналы поступают в коррелятор в виде импульсов прямоугольного напряжения. Коррелятор имеет 288 каналов (ячеек памяти), которые расположены квазилогарифмически.

Перед началом измерений образец выдерживали в термостатируемой ячейке прибора не менее 20 – 30 минут. Обработку корреляционных функций осуществляли с помощью программы DynaLS. Диапазон размеров частиц, которые могли быть определены с помощью рассматриваемого метода, – от 1,5 нм до $2 \div 3$ мкм.

Метод ФКС является бесконтактным, не вносящим возмущения в исследуемую среду. Данный метод не требует калибровки с использованием стандартных образцов или специального приготовления образцов, необходимой является лишь предварительная очистка исследуемых растворов от пыли.

В качестве объекта исследования выбрана водная полиуретановая дисперсия Аквапол-11 производства ООО НПП «Макромер»:

- пленкообразующая дисперсия - Аквапол-11; массовая доля сухого вещества – 39 %; вязкость по ВЗ-246, при 20°C – 28 сек; pH – 7-8. Аквапол-11 предназначен для использования в качестве связующего и/или пленкообразователя в композициях различного назначения для грунтования и окончательной отделки кож, отделки натуральных кож, получения искусственных кож и защитной одежды.

Выбор данной дисперсии основан на результатах ранее проведенных исследований, где данная дисперсия применялась в качестве закрепителя в покрывном крашении кож из шкур овчины [5-7].

Наполнение полимерных композиций наночастицами серебра проводили следующим образом: наносеребро, смешивали с пленкообразователями и покрывными композициями до образования гомогенной смеси. Наносеребро добавляли в концентрациях от 0,05 % до 1 %, в пересчете на сухой остаток полимера. Покрытия формировали по ГОСТ 14243-78 на стеклянных подложках, с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре $50-55^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Образцы прямоугольной формы (50x70 мм) вырезались из готовой, отлитой пленки и формировались в партии по пять образцов, далее определялись их физико-механические свойства.

Для определения физико-механических показателей свободных пленок на основе наполненной НЧ серебра полиуретановой дисперсии Аквапол-11 при растяжении использовалась разрывная машина РМ-50. Результаты исследования представлены на рисунках 1 и 2.

Из представленных рисунков видно, что наполнение полиуретановой дисперсии наночастицами серебра приводит к повышению прочности при разрыве покрытия на ее основе. Прочность при разрыве пленки на основе дисперсии Аквапол-11, наполненной наночастицами серебра повышается на 77 %, и составляет 32 МПа.

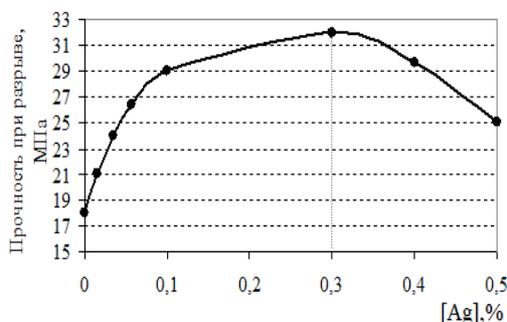


Рис. 1 – Зависимость прочности при разрыве образцов свободных пленок из наполненной НЧ серебра полиуретановой дисперсии Аквапол-11 от концентрации наночастиц серебра в дисперсии

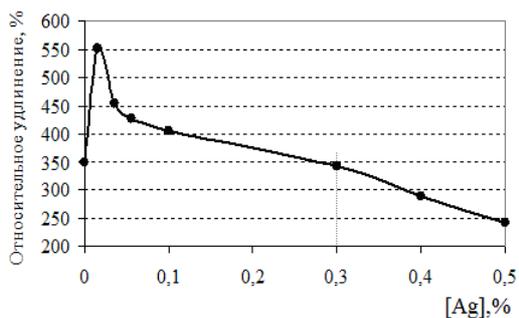


Рис. 2 – Зависимость относительного удлинения при растяжении образцов свободных пленок из наполненной НЧ серебра полиуретановой дисперсии Аквапол-11 от концентрации НЧ серебра в дисперсии

Разрывная прочность свободной пленки Аквапол-11 повышается с увеличением концентрации наночастиц серебра в дисперсии до 0,3 %, после достижения, которой прочность снижается (рисунок 1). Относительное удлинение свободной пленки Аквапол-11 повышается на 55% при введении НЧ серебра в количестве 0,01%, после чего резко снижается, а при концентрации 0,3 % имеет практически исходное значение (рисунок 2). Это означает, что эластичность свободной пленки после наполнения дисперсии не ухудшилась.

Введение наночастиц серебра в полиуретановую дисперсию приводит к изменению структуры надмолекулярных образований в кристаллизующемся полимере, что обусловлено действием наночастиц как «центров» кристаллизации. Подтверждением этому могут послужить результаты рентгеноструктурного анализа образцов пленок при малых углах рассеяния, проведенные на приборе NanoSTAR Bruker AXS. Результаты анализа представлены на рисунке 3.

Контрольный образец характеризуется величиной рефлекса равной 4,37 Å. На дифрактограмме образца наполненного наночастицами серебра ([Ag]=0,3%) фиксируется рефлекс $d=4,492\text{Å}$, что подтверждает повышенную упорядоченность надмолекулярной структуры полимера.

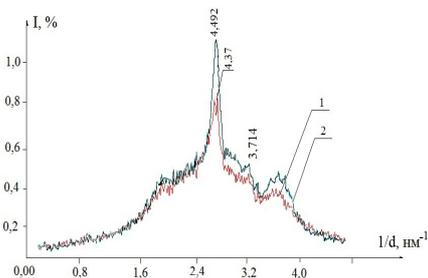


Рис. 3 - Дифрактограммы образцов свободных пленок из полиуретановой дисперсии Аквапол-11: 1 - контрольный образец, 2 – образец, наполненный наночастицами серебра, с концентрацией 0,3%

У наполненного наночастицами серебра свободной пленки уменьшается отражающая способность, что свидетельствует о более плотной упаковке

структуры полимера, и соответственно увеличении кристаллической фазы.

Распределение наночастиц серебра в объеме свободной пленки исследовалось методом лазерной абляции. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Распределение наночастиц серебра в объеме свободной пленки из наполненной НЧ серебра дисперсии Аквапол-11

Слой сканируемого образца	Опытный образец свободной пленки из наполненной наночастицами серебра ([Ag]=0,3%) полиуретановой дисперсии Аквапол-11	
	Толщина пленки, мкм	Содержание наночастиц серебра, мг/кг
Поверхность	115	567,04
Малая глубина		1634,5
Большая глубина		123,18

Анализ полученных экспериментальных данных, представленных в таблице 1 показывает, что распределение наночастиц серебра не однородно по толщине свободной пленки сформированной на антиадгезивной подложке, и максимальное количество наблюдается в средней части, что объясняется разностью поверхностного натяжения на границах раздела фаз жидкость/твердое тело и жидкость/газ, что подчиняется закону диффузионного распределения частиц.

Исследование химического состава наполненной наночастицами серебра полиуретановой дисперсии Аквапол-11 исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии. Результаты исследования представлены на рисунке 4.

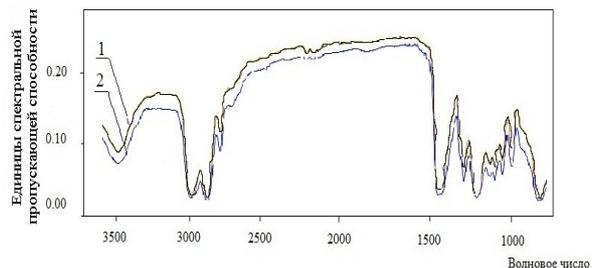


Рис. 4 - Результаты исследования свободных полиуретановых пленок методом ИК-Фурье спектроскопии: 1 – образец свободной пленки из полиуретановой дисперсии Аквапол-11; 2 – образец свободной пленки из наполненной наночастицами серебра ([Ag]=0,3%) дисперсии Аквапол-11

На полученных ИК-Фурье спектрах образцов свободных пленок, сформированных из наполненной НЧ серебра полиуретановой дисперсии и контрольной пленки из дисперсии Аквапол-11 су-

щественных изменений не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии химических изменений полиуретановой дисперсии.

Заключение

Наполнение полиуретановой дисперсии Аквапол-11 наночастицами серебра приводит к повышению кристаллической фазы в полимерной матрице, что обуславливается повышением показателя прочности на разрыв свободной пленки на ее основе. Найдена оптимальная концентрация наночастиц серебра при которой достигается максимальное повышение разрывной прочности покрытия.

Полученную таким образом дисперсию можно использовать в качестве закрепителя в покрывном крашении кож специального назначения. Кожы, полученные таким способом, отличаются повышенными показателями прочности на разрыв, стойкостью к многократному изгибу, к сухому и мокрому трению.

Литература

1. Николаенко Г.Р. Разработка технологии получения гидрофобных кож специального назначения с повышенной стойкостью к биоразрушениям: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.05: Николаенко Г.Р. – М., 2013. – 200 с.
2. Е.В.Волоскова Модифицирование ППУ нанодисперсными керамическими частицами // Перспективные материалы, 2011, № 11, С.396-401.
3. Патент США № 102006022757: Смеси дисперсий полиуретана и суспензионных полимеров для нанесения покрытий на кожу: Заявл. 16.05.2006; Оpubл. 22.11.2007.
4. Катнов В.Е. Синтез и исследование оптических свойств наночастиц серебра / В.Е. Катнов, Р.Р. Катнова, С.Н. Степин // Материалы Научной школы «Технические решения и инновации в технологиях переработки полимеров и композиционных материалов» / Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во «Ихлас», 2012. – 176 с.
5. Кулевцов Г.Н. Применение полиуретановых дисперсий в отделочных процессах кожевенной промышленности / Г.Н. Кулевцов, С.Н. Степин, Г.Р. Николаенко // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №22. – С.89-95.
6. Кулевцов Г.Н. Исследование влияния электрофизических методов обработки на физико-химические свойства отечественных пленкообразователей на полиуретановой основе / Г.Н. Кулевцов, С.Н. Степин, Г.Р. Калимуллина, Р.Р. Мингалиев, Е.Д. Маркова // Кожевенно-обувная промышленность. – 2012. - №3. – С.24-25.
7. Кулевцов Г.Н. «Холодная» плазма и наноматериалы как перспективный метод повышения гигиенических свойств кож специального назначения для работников нефтегазового комплекса / Г.Н. Кулевцов, С.Н. Степин, Г.Р. Николаенко, Е.Н. Семенова, А.В. Шестов, Р.Р. Мингалиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - №5. – С.59-62.