

С. Н. Степин, Г. Н. Кулевцов, Г. Р. Николаенко,
В. Е. Катнов, Э. В. Николаенко

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ ДИСПЕРСИИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА*

Ключевые слова: полиуретановая дисперсия, наночастицы серебра, модификация, покрывное крашение кож.

Исследовано влияния наполнения отечественной полиуретановой дисперсии наночастицами серебра на физико-механические характеристики покрытий на ее основе. Рассмотрена возможность применения наноструктурированной полиуретановой дисперсии в качестве закрепителя в покрывном крашении кож.

Keywords: polyurethane dispersion, silver nanoparticles, modification, coating dyeing leather.

Investigated the effects of domestic content polyurethane dispersion of silver nanoparticles on the physical and mechanical properties of coatings based on it. The possibility of using nano-structured polyurethane dispersion as a fixative in the coating dyeing leather.

Введение

Одна из важнейших особенностей современной российской экономики – крайне низкий уровень развития комплекса отраслей по производству высококачественных потребительских товаров. За годы рыночных преобразований объем промышленного производства товаров народного потребления значительно сократился. В наибольшей степени это касается отрасли легкой промышленности, в частности кожевенного производства.

На сегодняшний день в промышленном секторе страны наметилась тенденция применения зарубежных химических материалов, в частности кожевенной химии. Отделочные материалы зарубежных производителей, применяемые в покрывном крашении натуральных кож отличаются высокими качественными характеристиками, однако часто имеют высокую стоимость.

Покрывная композиция для натуральной кожи состоит из нескольких слоев: пигментированный (пришивающий) грунт, покрывная краска и закрепитель. Закрепляющий слой, пожалуй, является наиболее важным, т.к. «финишное» покрытие в большей степени отвечает за эксплуатационные, гигиенические и эстетические свойства готовой натуральной кожи. Поэтому представляет интерес разработка нового пленкообразующего материала отечественного производства для закрепления покрытий в покрывном крашении кожевенных материалов, которым можно заменить закрепитель дорогостоящей зарубежной покрывной композиции.

Лучшими материалами для закрепления покрытий на коже считаются полиуретановые лаки. С их помощью получают покрытия, которые отличаются высокой адгезией, устойчивостью в сухом и мокром состоянии к царапанию, трению и горячему глажению, а также к действию органических растворителей, применяемых при химической чистке изделий из кожи [1].

Проведенный литературный обзор показал, что структурирование полимерных материалов нанодисперсными частицами металлов, позволяет получить материалы с высокими физико-механическими показателями. Кроме того известно, что наночастицы серебра благодаря своей развитой поверхности и достаточно малым размерам способны активно внедрять-

ся в структуру объектов и создавать новые материалы с принципиально новыми свойствами.

Работа направлена на исследование влияния наполнения полиуретановой дисперсии отечественного производства наночастицами серебра на физико-механические характеристики покрытий, с целью замены ею дорогостоящих зарубежных отделочных материалов.

Теоретическая часть

Уникальные свойства полимерных нанокompозитов, образуемых при внедрении наночастиц 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 композитов, а также наличием наиболее сильного (из всех изученных благородных металлов) плазмонного резонанса у наночастиц серебра [2-3].

Известна работа [4] 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.

Интерес к получению и изучению физико-химических свойств наноконструктурированных дисперсий вызван широким спектром их возможных применений, где сами наночастицы серебра несут разнообразные функции [5].

Методическая часть

Проведено исследование влияния наполнения полиуретановой дисперсии наночастицами серебра на физико-механические свойства покрытий на их основе. В качестве объектов исследования выбрана водная полиуретановая дисперсия Аквал-11 (ТУ 2251-372-10488057-2004) производства ООО НПП «Макромер» (Россия, г.Владимир).

Наполнение полиуретановой дисперсии наночастицами серебра проводили следующим обра-

зом: наносеребро, смешивали с пленкообразователем до образования гомогенной смеси. Наносеребро (размер: до 10 нм) 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°C до постоянной массы.

Результаты исследований и их обсуждение

Свойства полученной наноструктурированной полиуретановой дисперсии (НСПД) приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические свойства наноструктурированной полиуретановой дисперсии Аквапол-11

№	Параметр	Значение
1	Массовая доля сухого вещества, %	38-42
2	рН, усл.ед.	6,5-8,5
3	Вязкость при 25°C, мПа·с	300
4	Содержание наносеребра в водной полиуретановой дисперсии, %	0,01-0,5

Для определения физико-механических показателей свободных пленок на основе наноструктурированной полиуретановой дисперсии Аквапол-11 при растяжении использовалась разрывная машина РМ-50. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

Анализ проведенных экспериментальных исследований показал, 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. Разрывная прочность свободной пленки Аквапол-11 повышается с увеличением концентрации наночастиц серебра в дисперсии до 0,3 %, после достижения, которой прочность снижается (рис. 1а). 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 (рис. 1б). Введение наночастиц серебра в полиуретановую дисперсию приводит к изменению структуры надмолекулярных образований в кристаллизующемся полимере, что обусловлено действием наночастиц как зародышей кристаллизации. Подтверждением этому могут послужить результаты рентгеноструктурного анализа образцов пленок при малых углах рассеяния, проведенные на приборе NanoSTAR Bruker AXS. Результаты анализа представлены на рис. 2.

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

повышенную упорядоченность надмолекулярной структуры полимера. У наполненного наночастицами серебра свободной пленки уменьшается отражающая способность, что свидетельствует о более плотной упаковке структуры полимера, и соответственно увеличении кристаллической фазы.

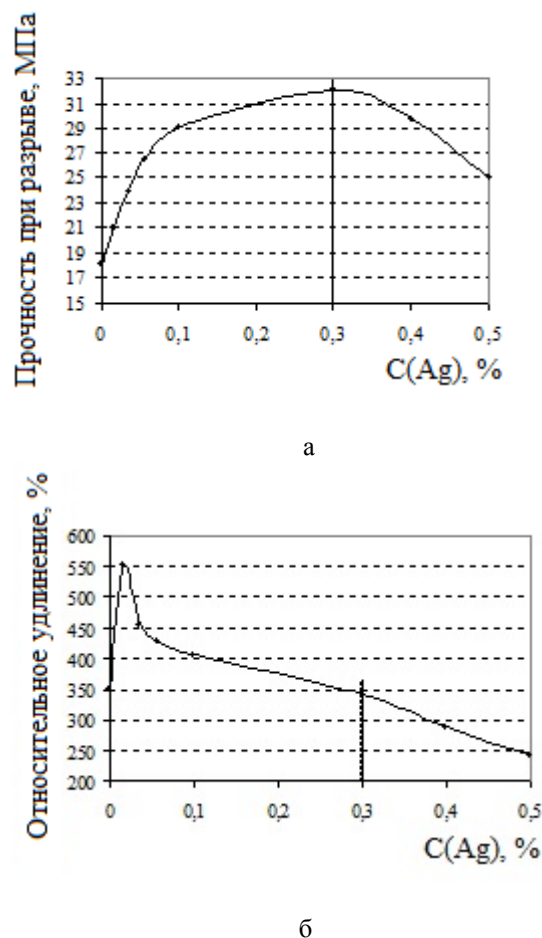


Рис. 1 – Зависимость физико-механических показателей образцов свободных пленок на основе наноструктурированной полиуретановой дисперсии Аквапол-11 от концентрации наночастиц наносеребра в дисперсии: а – прочность при разрыве, МПа, б – относительное удлинение, %

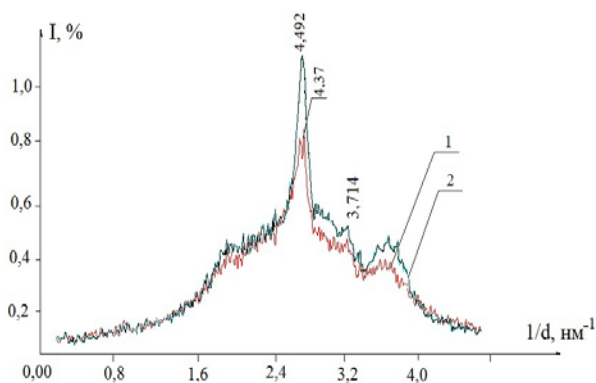


Рис. 2 – Дифрактограммы образцов свободных пленок из полиуретановой дисперсии Аквапол-11: 1 - контрольный образец, 2 – образец, наполненный наночастицами серебра, с концентрацией 0,3%

Распределение наночастиц серебра в объеме свободной пленки исследовалось методом лазерной абляции. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Распределение наночастиц серебра в объеме свободной пленки из наноструктурированной дисперсии Аквапол-11

Слой сканируемого образца	Опытный образец свободной пленки из структурированной наночастицами серебра ($C_{Ag}=0,3\%$) 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 2 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 ж/т и ж/г, что подчиняется закону диффузионного распределения частиц.

Исследование химического состава наноструктурированной полиуретановой дисперсии Аквапол-11 исследовали методом ИК-спектроскопии. На полученных ИК-Фурье спектрах образцов свободных пленок, полученных из наноструктурированной полиуретановой дисперсии и контрольной пленки из дисперсии Аквапол-11 существенных изменений не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии существенных химических изменений полиуретановой дисперсии. Результаты исследования представлены на рисунке 3.

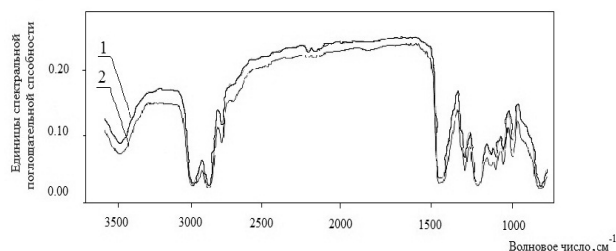


Рис. 3 – Результаты исследования свободных полиуретановых пленок методом ИК-спектроскопии: 1 – образец свободной пленки из полиуретановой дисперсии Аквапол-11; 2 – образец свободной пленки из структурированной наночастицами серебра (0,3%) дисперсии Аквапол-11

Проведена попытка применения разработанной наноструктурированной полиуретановой дисперсии в качестве закрепителя в покрывном крашении кож по технологии фирмы «Clariant», где ею была

заменена полиуретановая дисперсия Meleo-EW-346. В качестве объекта исследования выбрана одежная кожа из шкур овчины (ГОСТ 1875-83 «Кожа для одежды и головных уборов»).

Натуральные кожи, полученные с применением наноструктурированной полиуретановой дисперсией, имеют следующие показатели эксплуатационных свойств, представленные в таблице 3.

Таблица 3 – Эксплуатационные свойства кож из шкур овчины

Наименование показателя	ГОСТ 1875-83 «Кожа для одежды и головных уборов»	Технология покрывного крашения кож с закрепителем Meleo-EW-346	Технология покрывного крашения кож с закрепителем НСПД Аквапол-11
Предел прочности при растяжении, МПа	Не менее 10	13,2	20,4
Удлинение при напряжении 10 МПа, %	30-50	44	46
Устойчивость окраски к трению, баллы: - сухому - мокрому	5 4	5 4	5 4
Устойчивость покрытия к многократному изгибу, баллы	Не норм.	5	5

Анализ результатов показывает, что показатели эксплуатационных свойств образцов кож, разработанных с применением закрепителя Meleo-EW-346 соответствуют показателям ГОСТ 1875-83 «Кожа для одежды и головных уборов». Замена зарубежного закрепителя наноструктурированной полиуретановой дисперсии Аквапол-11 приводит к повышению предела прочности при растяжении кожи из шкур овчины на 55%, и относительного удлинения на 5%. Следует отметить, что опытные образцы кож мягкие на ощупь, имеют красивый внешний вид. Гигиенические свойства не ухудшились по сравнению с исходными образцами.

Из вышепредставленных результатов, можно сделать вывод о возможности применения НСПД Аквапол-11 в качестве закрепителя в покрывном крашении кож. Разработанная наноструктурированная полиуретановая дисперсия позволяет получить натуральные кожи с высокими показателями качества, не применяя дорогостоящих отделочных материалов зарубежного производства, и позволит сни-

зять себестоимость продукции, что благоприятно скажется на конкурентоспособности российской ко-
жевенной продукции.

Литература

1. 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.
2. Гордеев Ю.И. Конструирование и исследование твердо-сплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами / Ю.И.Гордеев, А.К.Акбарин, Г.М.Зеер // Перспективные материалы, 2012, №5, С.76-88.
3. Кричевский Г.Е. Нано- биотехнологии – синергический союз в производстве волокон, текстиля и изделий из них // Нанотехника, 2010, №3, С.73-81.
4. Е.В.Волоскова Модифицирование ППУ нанодисперсными керамическими частицами // Перспективные материалы, 2011, № 11, С.396-401.
5. 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.

** Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с требованием государственного контракта №.14.513.11.0068.*

© **С. Н. Степин** - д.х.н., проф., зав. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, stepin@kstu.ru;
Г. Н. Кулевцов – д-р техн. наук, проф. кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, gkulevtsov@rambler.ru; **Г. Р. Николаенко** – асп. той же кафедры; **В. Е. Катнов** - к.х.н., докторант каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, vkatnov@yandex.ru; **Э. В. Николаенко** – магистр кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, nikolaenkoev@mail.ru.