

PREPLETENE POLIMERNE MREŽE ZA POVRŠINSKO DODELAVO USNJA

INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS AS MATERIALS FOR LEATHER FINISHING

ALOJZ ANČLOVAR, I. ANČUR, T. MALAVAČIČ

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Raziskovali smo možnost uporabe pripravljenih tankih plasti prepletene polimerne mreže (IPN) za dodelavo površine usnja. Njihovo uporabnost smo ocenili s primerjavo mehanskih lastnosti plasti IPN in referenčnih poliuretanskih (PU) plasti ter s primerjavo lastnosti usnja, dodelanega z obema vrstama polimernih tankih plasti.

Ključne besede: prepletene polimerne mreže (IPN), funkcionalne skupine, dodelava usnja s predhodno pripravljenimi polimernimi plastmi

The possibility of using the preformed films of interpenetrating polymer networks (IPN) for leather finishing was investigated. Their applicability was estimated by comparing the mechanical properties of IPN and reference PU films as well as by comparing the properties of the leather samples finished with both types of polymer films.

Key words: interpenetrating polymer networks (IPN), functional groups, leather finishing with the preformed polymer films

1 UVOD

Prepletene polimerne mreže (IPN) so materiali z zanimivimi kombinacijami lastnosti in so nov izziv pri dodelavi usnja. IPN so zmesi dveh ali več polimernih mrež, od katerih je najmanj ena sintetizirana v prisotnosti druge, predhodno ali istočasno formirane mreže. Opredelimo jih lahko tudi kot zmesi zamreženih polimerov brez kovalentnih vezi med njimi^{2,3}. Zaradi prisotnosti hlapnih monomerov pa IPN, sintetizirane po tve uveljavljenih postopkih (vzporedna, zaporedna prepletena polimerizacija), niso primerne za premaze. Temu se lahko izognemo, če IPN pripravimo iz predhodno sintetiziranih nizkomolekularnih polimerov (predpolimerov). V tem primeru pa se pojavi težava zaradi nekompatibilnosti polimerov⁴. Učinkovit način za izboljšanje mehanosti velikih molekul je vgraditev funkcionalnih skupin v verige polimerov, ki sestavljajo IPN; sekundarne kemijske interakcije med temi skupinami namreč izboljšajo mehanosti velikih molekul⁴⁻⁸.

Namen našega dela je bil pripraviti prepletene polimerne mreže, ki bi izpolnjevale zahteve usnjarske industrije. Za izhodne materiale smo uporabili poliuretane in poliakrilate, ki se v usjarstvu pogosto uporabljajo. Obe polimerni komponenti smo sintetizirali in opredelili v našem laboratoriju. Njunjo mehanosti smo izboljšali z vgraditvijo karboksilnih skupin v poliuretanski (PU) predpolimer in terciarnih amskih skupin v verige polimetakrilnega (PM) kopolimera. Polimerni komponenti smo zmešali, ulili tanke plasti in jih zamrežili. Namen predhodne priprave teh plasti je bil zmanjšati emisijo topil pri dodelavi površine usnja. Pripravljenim plastem IPN in referenčnim PU-plastem smo izmerili mehanske lastnosti, jih nalepili na usnje in preskušali do-

delano usnje. Na osnovi teh rezultatov smo ocenili primernost pripravljenih vzorcev IPN za dodelavo usnja.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Materiali: PU-predpolimere s končnimi hidroksilnimi skupinami smo sintetizirali⁹ iz izoforondiizocianata (IPDI), politetrametilenoksida (PTMO), $M_n = 2000$ g/mol, 1,4 butandiola (BD) in 2,2' - bis(hidroksimetil) propionske kisline (DMPA). Molsko razmerje med OH in NCO skupinami je bilo 1,05:1, razmerje (BD+DMPA)/PTMO pa 4:1; količina vgrajene DMPA je bila 0,25 mmol/g polimera. Metakrilne kopolimere smo sintetizirali iz metilmetakrilata (MMA), N,N-dimetilaminoetil metakrilata (DMAEM) in hidroksietil metakrilata (HEM). Masni delež HEM v PM kopolimeru je bil 0,5%, količina DMAEM pa je bila 0,25 mmol/g polimera.

Tanke plasti: Polimerni komponenti smo zmešali v izbranem masnem razmerju v dušikovi atmosferi. Zamreževalo (1,3,5-izocianatoheksametilen diizocianat, Desmodur - DA, (DDA)) smo dodali v 100% presežku glede na izračunane količine OH-skupin v obeh komponentah. Zmes smo ulili na silikonizirano PP-folijo, sušili dve uri pri 60°C in nato zamreževali 16 ur pri 85°C¹⁰. Pripravili smo dve seriji plasti IPN iz PU-predpolimera z visokim in nizkim tevilnim povprečjem molske mase, medtem ko je bila PM-komponenta v obeh primerih ista ($M_n = 20000$ g/mol). Podatki o sestavi IPN in molskih masah PU-predpolimerov so v tabeli 1. Da bi izboljšali elastomerne lastnosti plasti IPN, smo izbrali sestave z različnimi masnimi deleži PU. Plasti brez PM-komponente smo uporabili kot referenco, da smo ugotovili vpliv PM-komponente na lastnosti IPN.

Kot referenco pri ugotavljanju lastnosti dodelanega usnja smo uporabili tudi dve komercialni PU-plasti: COMFIL 1, debeline 20 μm in COMFIL 2, debeline 0,4 mm.

Mehanske lastnosti: Natezno trdnost, raztezek in Youngov modul IPN in referen-nih PU-plasti smo izmerili po ASTM D882-75b na dinamometru Instron 1022 (hitrost - 12 mm/min, za-etni razmik -eljusti 100 mm).

Dodelava usnja: Za lepljenje plasti na usnje smo uporabili naslednji vezivni sistem in postopek: sestava veziva - 300 g vode, 200 g Primal binder 18, 200 g; zapiralna osnova: (40% voda, 40% anionska poliuretan-akrilna disperzija, 10% anionska poliakrilna disperzija, 10% emulzija modificiranega celuloznega estra), postopek - 2-krat brizganje veziva, likanje rotopress, (100°C, 30 bar, 8 mm/min), lepljenje IPN-plasti, klasi-no likanje (90-100°C, 60 bar, 5 s); osnova - svinjski cepljenec (debelina 0,8 mm).

Preskus dodelanega usnja: Oprijemanje ali adhezivnost (IUF 470), odpornost proti drgnjenju (IUF 450), odpornost proti upogibanju (IUP 20).

Tabela 1: Podatki o sestavi IPN in o M_n PU-predpolimera (M_n PM kopolimera je 20000 g/mol)

Table 1: Data about the composition of IPNs and about M_n of PU prepolymer (M_n of PM copolymer is 20000 g/mol)

Oznaka vzorca	Masni dele' PM-komponente	(M_n) PU-predpolimera (g/mol)
IPN I 1	0	3700
IPN I 2	0,02	3700
IPN I 3	0,05	3700
IPN I 4	0,08	3700
IPN I 5	0,12	3700
IPN I 6	0,15	3700
IPN II 1	0	11800
IPN II 2	0,02	11800
IPN II 3	0,05	11800
IPN II 4	0,08	11800
IPN II 5	0,12	11800
IPN II 6	0,15	11800

3 REZULTATI

Mehanske lastnosti plasti IPN in komercialnih PU so v **tabeli 2**. S pove-evanjem masnega dele'a PM-komponente od 0 do 0,15 se zmanj{a raztezek tudi za 40%, Youngov modul se pove-a celo za 120%, medtem ko natezna trdnost ne ka'e izrazitih smeri; razlike so ve-je pri IPN-plasteh serije I. Vrednosti mehanskih lastnosti plasti pripravljenih IPN so primerljive referen-nim PU-plastem za dodelavo usnja; vzorci serije IPN II imajo celo za 30% ve-jo natezno trdnost. Glede na mehanske lastnosti so pripravljene plasti IPN primerne za dodelavo usnja.

V **tabeli 3** so rezultati merjenja oprijemanja (adhezije) plasti na usnjeno podlago. Pri vzorcih IPN II so vrednosti nad tistimi, predpisanimi s standardi (10 N/cm), medtem ko je oprijemanje vzorcev serije I zelo

slabo. Mo' no je, da imajo vzorci IPN II zaradi vi{je M_n PU-komponente manj{o gostoto zamre'enja in so zato bolj termoplasti-ni, kar omogo-a bolj{o vezavo plasti na neravno povr{ino usnja. Od referen-nih vzorcev se COMFIL 2 zelo dobro ve'e na usnje, COMFIL 1 pa ne izpolnjuje standardov.

Tabela 2: Mehanske lastnosti IPN in referen-nih PU-plasti

Table 2: Mechanical properties of IPN and reference PU films

Oznaka vzorca	Masni dele' PM-kompon.	Natezna trdnost (N/mm ²)	Youngov modul (N/mm ²)	Raztezek (%)
IPN I 1	0	5,0	0,15	190
IPN I 2	0,02	3,9	0,21	168
IPN I 3	0,05	4,5	0,21	191
IPN I 4	0,08	5,5	0,29	176
IPN I 5	0,12	5,6	0,34	198
IPN I 6	0,15	5,6	0,30	122
IPN II 1	0	8,4	0,39	440
IPN II 2	0,02	8,9	0,42	518
IPN II 3	0,05	9,4	0,40	474
IPN II 4	0,08	8,0	0,51	463
IPN II 5	0,12	8,4	0,52	380
IPN II 6	0,15	6,2	0,51	257
COMFIL 1	-	5,9	0,49	296
COMFIL 2	-	5,9	0,44	248

Tabela 3: Oprijemanje (adhezija) IPN in referen-nih PU-plasti

Table 3: Adhesion of IPN films and reference PU films

Oznaka vzorca	Oprijemljivost (N/cm)
IPN I 1	2,7
IPN I 2	2,7
IPN I 3	2,4
IPN I 4	1,8
IPN I 5	1,7
IPN I 6	2,6
IPN II 1	14,9
IPN II 2	13,4
IPN II 3	13,7
IPN II 4	15,7
IPN II 5	16,4
IPN II 6	10,8
COMFIL 1	4,9
COMFIL 2	22,4

Rezultati merjenja odpornosti proti drgnjenju so v **tabeli 4**. Rezultati presku{anja v suhem so odli-ni, v mokrem so zelo dobri, v alkalem znoju pa so nekoliko slab{i. Referen-ne PU-plasti so bolj odporne proti drgnjenju v mokrem in v alkalnem znoju kot plasti IPN. V celoti gledano je odpornost proti drgnjenju zelo dobra, kar je tudi zna-ilnost tak{ne dodelave.

Rezultati merjenja gibkosti (odpornosti proti upogibanju) v suhem so v **tabeli 5**. Pri ve-ini vzorcev se je prva po{kodba pojavila pri sorazmerno majhnem {tevilu upogibov. Po 5000 upogibih je bila ve-ina vzorcev 'e mo-no po{kodovana. Izjema sta bila vzorca, dodelana z IPN II 1 in 2, ki sta prakti-no -ista PU. Na os-

novi tega sklepamo, da PM-kopolimer zni'uje gibkost IPN-plasti; zato bi bilo treba sestavo PM-komponente spremeniti v smeri zni'anja T_g in na ta na-in izboljšati elasti-nost IPN-plasti. Usnje, dodelano s COMFILOM 2, je vzdr'alo 50000 upogibov brez po{kodb, dodelava s COMFILOM 1 pa je primerljiva z dodelavo s plastmi IPN II. Oba referen-na PU-vzorca se tudi po 50000 upogibih ne lo-ita od usnjene podlage.

Tabela 4: Odpornost proti drgnjenju vzorcev usnja, dodelanih z IPN in referen-nimi PU-plastmi (Obarvanje filca - ocena po sivi skali)

Table 4: Rub fastness of leather samples finished with IPN and reference PU films (Colour change of the felt - estimated by the grey scale)

Oznaka vzorca	Suhi filc (50 ciklov)	Mokri filc (20 ciklov)	Alkalni znoj (20 ciklov)
IPN I 1	5	4	3-4
IPN I 2	5	4	3-4
IPN I 3	5	4	3-4
IPN I 4	5	4-5	3-4
IPN I 5	5	3-4	4
IPN I 6	4-5	4-5	4
IPN II 1	5	4-5	4
IPN II 2	5	4-5	4-5
IPN II 3	5	4-5	4
IPN II 4	5	4-5	4
IPN II 5	5	4	4-5
IPN II 6	5	4	4
COMFIL 1	5	5	4-5
COMFIL 2	5	5	5

Tabela 5: Gibkost vzorcev usnja, dodelanega z IPN in z referen-nimi PU-plastmi (suhe razmere)

Table 5: Flexural endurance (dry cond.) of leather samples finished with IPN and with reference PU films

Oznaka vzorca	Prva po{kodba (t.up.)	Mo-na po{kodba (t.up.)	Videz plasti po 50000 upogibih	Lo-evanje plasti od usnjene podlage
IPN I 1	800	2000	mo-ne po{k.	lo-en
IPN I 2	700	800	mo-ne po{k.	lo-en
IPN I 3	5000	9000	mo-ne po{k.	lo-en
IPN I 4	500	700	mo-ne po{k.	lo-en
IPN I 5	4000	5000	mo-ne po{k.	lo-en
IPN I 6	5000	8000	mo-ne po{k.	lo-en
IPN II 1	5000	>20000	po{kodbe	rahlo lo-en
IPN II 2	5000	>20000	po{kodbe	rahlo lo-en
IPN II 3	700	4000	po{kodbe	delno lo-en
IPN II 4	800	15000	po{kodbe	delno lo-en
IPN II 5	700	20000	po{kodbe	delno lo-en
IPN II 6	800	15000	po{kodbe	delno lo-en
COMFIL 1	700	9000	po{kodbe	brez lo-evanja
COMFIL 2	>50000	>50000	brez po{kodb	brez lo-evanja

V tabeli 6 so zbrani rezultati merjenja gibkosti v mokrem. Pri dodelavi s plastmi IPN I so se prve po{kodbe pokazale 'e pri obremenitvah pod 1000 upogibov, pri dodelavi s plastmi IPN II pa {ele pri 10000 in ve- upogibih. Pri ve-ini dodelanih vzorcev so se resne po{kodbe pojavile {ele pri obremenitvah nad 10000

upogibov, kar je po standardih zadovoljivo. Na bolj{e rezultate presku{anja v mokrem je verjetno vplival meh-alni u-inek vode in mo-no lo-evanje plasti IPN od usnjene podlage, zaradi -esar so bile plasti izpostavljene manj{im obremenitvam. IPN-plasti so se namre- pri-ele lo-evati od usnjene podlage 'e pri 100 do 800 upogibih, kar ka'e, da se je njihova oprijemljivost v prisotnosti vode mo-no zmanj{ala; oprijemljivosti v mokrem pa nismo presku{ali. Ker se plasti referen-nih vzorcev tudi v prisotnosti vode ne lo-ujejo od usnja, COMFIL 2 ka'e celo izjemno gibkost tudi v mokrih razmerah, je najver-jetneje vzrok v sestavi IPN oziroma PM-komponente; treba bi bilo tudi poiskati vezivni sistem, ki bi bil manj ob-utljiv za prisotnost vode.

Tabela 6: Gibkost vzorcev usnja, dodelanega z IPN in z referen-nimi PU-plastmi (moke razmere)

Table 6: Flexural endurance (wet cond.) of leather samples finished with IPN and with reference PU films

Oznaka vzorca	Prva po{kodba (t.up.)	Mo-na po{kodba (t.up.)	Videz plasti po 20000 upogibih	Lo-evanje plasti od usnjene podlage
IPN I 1	1000	6000	mo-ne po{k.	lo-en
IPN I 2	200	>10000	mo-ne po{k.	lo-en
IPN I 3	100	>10000	po{kodbe	lo-en
IPN I 4	100	>10000	po{kodbe	lo-en
IPN I 5	100	>10000	po{kodbe	lo-en
IPN I 6	400	7000	mo-ne po{k.	lo-en
IPN II 1	>10000	>20000	rahle po{k.	lo-en
IPN II 2	>10000	>20000	rahle po{k.	lo-en
IPN II 3	>10000	>10000	po{kodbe	lo-en
IPN II 4	>10000	>10000	po{kodbe	lo-en
IPN II 5	10000	>10000	po{kodbe	lo-en
IPN II 6	400	>10000	po{kodbe	lo-en
COMFIL 1	1000	9000	po{kodbe	brez lo-ev.
COMFIL 2	>50000	>50000	brez po{kodb	brez lo-ev.

4 SKLEPI

Raziskovali smo mo'nost uporabe graftiranih semi-IPN na osnovi funkcionalnih poliuretanskih in polime-takrilnih predpolimerov. Primerjava mehanskih lastnosti plasti IPN in plasti komercialnih PU je pokazala, da so plasti IPN primerne za dodelavo usnja. Presku{anje us-nja, dodelanega s plastmi IPN in z referen-nimi PU-plastmi pa ka'e, da so plasti sintetiziranih IPN omejeno uporabne; treba bo izboljšati elastomerne lastnosti PM-komponente in s tem gibkost plasti IPN ter uporabiti vezivni sistem, ki bo manj ob-utljiv za prisotnost vode oziroma vlage.

ZAHVALA

Delo je del projekta Polimeri in polimerne mre'e v usnarstvu, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za finan-ciranje zahvaljujemo. Zahvaljujemo se tudi razvojnemu oddelku IUV-Vrhnika za opravljeno eksperimentalno delo.

5 LITERATURA

- ¹ H. X. Xiao, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Polym. Sci. Polym.Chem. Ed.*, 21 (1983) 2547
- ² K. C. Frisch, D. Klempner, H. X. Xiao, E. Cassidy, H. L. Frisch, *Polym. Eng. Sci.*, 25 (1985) 12, 758
- ³ H. A. Al-Sallah, H. X. Xiao, J. A. McLean, K. C. Frisch, *Polym. Int.*, 28 (1992) 323
- ⁴ D. Fox, R. Allen, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges (eds.), John Wiley & Sons, 1985 Vol. 3, p. 766
- ⁵ A. Patsis, H. X. Xiao, K. C. Frisch, S. Al-Khatib, *J. Coat. Technol.*, 58 (1986) 743, 41
- ⁶ E. F. Cassidy, H. X. Xiao, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 22 (1984) 1851
- ⁷ H. X. Xiao, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Polym. Sci. Polym.Chem. Ed.*, 22 (1984) 1035
- ⁸ S. Lu, E. M. Pearce, T. K. Kwei, *Polymer*, 36 (1995) 2435
- ⁹ R. E. Tirpak, P. H. Markusch, *J. Coat. Technol.*, 58 (1986) 49
- ¹⁰ A. An'lovar, I. An'ur, T. Malava{i-, *J. Polym. Sci. Polym.Chem.*, 34 (1996) 2349