

# PREPLETENE POLIMERNE MREŽE ZA DODELAVO USNJA Z BRIZGANJEM IN ZAMREŽENJEM "IN SITU"

## INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS AS MATERIALS FOR LEATHER FINISHING BY SPRAYING AND CROSSLINKING "IN SITU"

**Alojz Anžlovar, Majda Žigon**

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, Ljubljana, Slovenija

*Prejem rokopisa - received: 1999-12-29; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-01-10*

Raziskovali smo uporabnost zmesi poliuretanskih (PU) in polimetakrilnih (PM) predpolimerov za dodelavo površine usnja z brizganjem in formiranjem prepletenih polimernih mrež (IPN) "in situ". S preskusom dodelanega usnja smo ocenjevali primernost uporabljenih zmesi predpolimerov za dodelavo usnja.

Ključne besede: usnje, prepletene polimerne mreže (IPN), funkcionalne skupine, dodelava usnja, brizganje, tvorba IPN "in situ"

The possibility of using the mixtures of polyurethane (PU) and polymethacrylate (PM) prepolymers for leather finishing by spraying and by forming IPNs on the leather surface was investigated. By testing the finished leather according to the standards the applicability of these IPN finishes was estimated.

Key words: leather, interpenetrating polymer networks (IPN), functional groups, leather finishing, spraying, forming IPNs "in situ"

### 1 UVOD

Prepletene polimerne mreže (IPN) so zmesi zamreženih polimerov in so v polimerni znanosti že dobro poznane<sup>1,2</sup>. Po definiciji so to zmesi dveh ali več neodvisno zamreženih polimerov, od katerih je najmanj eden sintetiziran v prisotnosti ostalih polimernih komponent<sup>3</sup>. Specifične karakteristike (monomeri v visokih koncentracijah, močno zamrežen produkt, ki je netopen in ga je težko predelovati) omejujejo njihovo uporabo na področju premazov, lepil in površinske dodelave. Več raziskovalnih skupin išče modifikacije postopkov njihove priprave z namenom odpraviti ali izogniti se prej omenjenim težavam<sup>4,5</sup>. Eden od možnih načinov je priprava IPN iz predhodno sintetiziranih predpolimerov s funkcionalnimi skupinami<sup>6,7</sup>, ki povzročijo sekundarne interakcije med polimernimi verigami in s tem izboljšajo njihovo mešljivost.

IPN so novi materiali, ki imajo možnosti za uporabo tudi v usnjarski tehnologiji<sup>8</sup>. V preteklih letih smo raziskali možnosti uporabe predhodno formiranih plasti IPN za dodelavo površine usnja<sup>9,10</sup>. V tem delu pa predstavljamo rezultate poskusov brizganja zmesi predpolimerov in tvorbe IPN na površini usnja.

Namen našega dela je bil raziskati uporabnost zmesi PU- in PM-predpolimerov za brizganje na površino usnja in tvorbo IPN "in situ". Obe polimerni komponenti smo sintetizirali in opredelili ter za njuno boljšo mešljivost vgradili v PU-predpolimer karboksilne skupine in v PM-predpolimer terciarne aminske skupine. Polimerni komponenti smo mešali v različnih razmerjih, dodali zamreževalo, jih brizgali na usnje in zamreževali

na površini usnja med sušenjem. Dodelano usnje smo preskusili in na osnovi primerjave s standardnimi vrednostmi ocenili kvaliteto površinske dodelave.

### 2 EKSPERIMENTALNO DELO

#### Materiali:

PU-predpolimere s končnimi hidroksilnimi skupinami smo sintetizirali iz izoforondiizocianata (IPDI), politetrametenoksida (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. Postopki sinteze predpolimerov so standardni in so opisani v literaturi<sup>6,7,11</sup>.

#### Dodelava usnja:

Kot usnjeno podlago smo uporabili svinjski cepljenec debeline 0,9 mm, ki smo ga dodelali po naslednjem postopku:

- brizganje polimerne osnove<sup>a</sup> [sestava: 42,8% voda, 28,6% Primal binder 18, 28,6% zapiralna osnova (40% voda, 40% anionska poliuretan-akrilna disperzija, 10% anionska poliakrilna disperzija, 10% emulzija modificiranega celuloznega estera)] dvakrat z vmesnim in končnim sušenjem pri 60°C

- brizganje raztopine polimernega izocianatnega zamreževala (Haerter IC), sušenje na zraku pri sobni temperaturi
- brizganje zmesi PU- in PM-predpolimerov in polimernega izocianatnega zamreževala dvakrat z vmesnim in končnim sušenjem in zamreženjem pri 60°C
- likanje na stiskalnici Rotopress 90°C.

<sup>a</sup>- v predposkusih nismo brizgali polimerne osnove

Preskus dodelanega usnja

Merili smo: intenziteto vezave plasti (IUF 470), odpornost proti drgnjenju (IUF 450) in odpornost proti upogibanju (IUP 20).

### 3 REZULTATI

Raziskave smo začeli s preliminarnim poskusom, ki je pokazal, da je brizganje zmesi PU- in PM-komponente in njuno zamreženje "in situ" možno. S predposkusi smo preskusili tudi primernost dveh komercialnih izocianatnih zamreževal. Lastnosti dodelanega usnja so pokazale, da med njima ni večjih razlik. Zaradi okoljevarstvenih razlogov smo se odločili za zamreževalo Haerter IC. To zamreževalo je namreč polimer, zato je praktično nehlapno, kar je pri brizganju velika prednost.

Nadalje smo v predposkusih določili optimalno količino zamreževala (**Tabela 1**). Na osnovi preskusa odpornosti dodelanega usnja proti drgnjenju (**Tabela 2**) smo se odločili za dodatek takšne količine zamreževala, ki ustreza polovici stehiometrične količine NCO skupin.

**Tabela 1:** Podatki o sestavi zmesi predpolimerov in presežku zamreževala (predposkusi)

**Table 1:** Data about the composition of the prepolymer mixture and about the excess of the cross-linking agent (trial experiments)

Oznaka vzorca	Delež PM-komponente	Presežek zamreževala <sup>a</sup> %
IPN1PP	0,2	0
IPN2PP	0,2	-50
IPN3PP	0,2	100
IPN4PP	0,2	50

<sup>a</sup> Presežek zamreževala je preračunan glede na stehiometrično količino OH skupin

**Tabela 2:** Odpornost vzorcev dodelanega usnja proti drgnjenju (predposkusi)

**Table 2:** Rub fastness of finished leather samples (trial experiments)

Oznaka vzorca	Suhi file (50 ciklov)	Mokri file (20 ciklov)	Alkalni znoj (20 ciklov)
IPN1PP	4-5	2-3	1-2
IPN2PP	5	3-4	2-3
IPN3PP	4-5	3-4	2-3
IPN4PP	4-5	2-3	2

V nadaljnjih raziskavah smo po predhodnem preverjanju postopka dodelave usnja z brizganjem preučevali vpliv sestave zmesi in IPN na kvaliteto dodelave. Podatki o sestavi zmesi in količini zamreževala so v **tabeli 3**. V **tabeli 4** so rezultati merjenja oprijemljivosti plasti v suhem in mokrem. Po standardu je najnižja vrednost, ki še zadovoljuje, 10 N/cm. Oprijemljivost dodelave je zelo dobra v suhem in se z večanjem deleža PM-komponente še izboljšuje, precej slabša pa je v mokrem, kjer odvisnosti od sestave nismo ugotovili. V obeh primerih pa je prišlo do trganja usnjene podlage, kar kaže, da je oprijemljivost dodelave dobra.

**Tabela 3:** Podatki o sestavi zmesi predpolimerov in presežku zamreževala

**Table 3:** Data about the composition of the prepolymer mixture

Oznaka vzorca	Delež PM-komponente	Presežek zamreževala <sup>a</sup> %
IPN1P	0	-50
IPN2P	0,1	-50
IPN3P	0,2	-50
IPN4P	0,3	-50

<sup>a</sup> Presežek zamreževala je preračunan glede na stehiometrično količino OH skupin

**Tabela 4:** Oprijemljivost plasti IPN na površino usnja

**Table 4:** Adhesion of the IPN films to the leather surface

Oznaka vzorca	Oprijemljivost v suhem (N/cm)	Oprijemljivost v mokrem (N/cm)
IPN1P	20,6	8,71
IPN2P	22,8	8,58
IPN3P	26,8	8,65
IPN4P	28,4	8,15

Rezultati določanja odpornosti proti drgnjenju so v **tabeli 5**. Odpornost proti drgnjenju je zelo dobra in je nekoliko boljša pri sestavi z večjim deležem PM-komponente. Primerjava vrednosti v **tabeli 5** s tistimi v **tabeli 2** je pokazala, da predhodno brizganje polimerne osnove močno izboljša odpornost proti drgnjenju predvsem v mokrih razmerah in v alkalnem znoju.

**Tabela 5:** Odpornost dodelanega usnja proti drgnjenju

**Table 5:** Rub fastness of the finished leather

Oznaka vzorca	Suhi file (50 ciklov)	Mokri file (20 ciklov)	Alkalni znoj (20 ciklov)
IPN1P	4-5	5	4
IPN2P	4-5	4-5	4-5
IPN3P	4-5	4	4-5
IPN4P	5	5	5

V tabelah 6 in 7 so zbrani rezultati merjenja odpornosti proti upogibanju v suhem in mokrem. Standardi predpisujejo, da mora oblačilno usnja zdržati 50000 upogibov v suhih okoliščinah in 10000 upogibov v mokrih. Ugotovili smo, da se dodelava z IPN, ki vsebuje 10% masni delež PM-komponente, močno približa vrednostim, ki jih predpisuje standard. S spremembo sestave IPN oziroma sestave obeh predpolimerov bi verjetno odpornost proti upogibanju lahko še izboljšali.

**Tabela 6:** Odpornost dodelanega usnja proti upogibanju v suhem  
**Table 6:** Flexural endurance (dry conditions) of the finished leather

Oznaka vzorca	Prva poškodba (št.upogibov)	Močna poškodba (št.upogibov)	Videz plasti po 50000 upogibih	Ločevanje plasti od usnja
IPN1P	10000	25000	poškodovan	brez ločevanja
IPN2P	10000	40000	poškodovan	brez ločevanja
IPN3P	7000	10000	poškodovan	brez ločevanja
IPN4P	7000	35000	poškodovan	brez ločevanja

**Tabela 7:** Odpornost dodelanega usnja proti upogibanju v mokrem  
**Table 7:** Flexural endurance (wet conditions) of the finished leather

Oznaka vzorca	Prva poškodba (št.upogibov)	Močna poškodba (št.upogibov)	Videz plasti po 10000 upogibih	Ločevanje plasti od usnja
IPN1P	600	9000	poškodovan	brez ločevanja
IPN2P	600	10000	poškodovan	brez ločevanja
IPN3P	600	9000	poškodovan	brez ločevanja
IPN4P	600	8000	poškodovan	brez ločevanja

## 4 SKLEPI

Raziskovali smo možnost dodelave površine usnja z brizganjem zmesi funkcionalnih predpolimerov in formiranjem IPN "in situ". S predposkusi smo ugotovili, da je brizganje zmesi predpolimerov in zamreževanje na površini usnja možno, in izbrali primerno zamreževalo. Preskus na ta način dodelanega usnja je pokazal dobro oprijemljivost IPN in tudi primerno odpornost proti drgnjenju, medtem ko odpornost proti upogibanju ni zadovoljiva, ne glede na sestavo IPN.

## ZAHVALA

Delo je del projekta Prepletene polimerne mreže - novi materiali za premaze lepila in površinsko dodelavo, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki se mu za financiranje zahvaljujemo. Zahvaljujemo se tudi razvojnemu oddelku IUV-Vrhnika za pomoč pri eksperimentalnem delu.

## 5 LITERATURA

- L.W. Bartlett, L.H. Sperling, *Trends in Polymer Science*, 1 (1993) 45
- N. Gupta, A.K. Srivastava, *Polym. Int.*, 35 (1994) 109
- L. H. Sperling, Source - Based Nomenclature for Polymer Blends, IPNs and Related Materials, Division for Polymer Chemistry Nomenclature Committee Document 1984
- H.A. AlSalah, H.X. Xiao, J.A. McLean, K.C. Frisch, *Polym. Int.*, 28 (1992) 323
- S. Lu, E.M. Pearce, T.K. Kwei, *Polymer*, 36 (1995) 2435
- A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 34 (1996) 2349
- A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, *Polym. Bull.*, 39 (1997) 339
- N. Nachimuthu, P. Ramesh, P. Rajaligham, G. Radhakrishnan, *J. Soc. Leath. Tech. Chem.*, 75 (1990) 25
- A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, *Kovine zlit. tehnol.*, 32 (1998) 221
- A. Anžlovar, The Intellectual Property Office of the Republic of Slovenia, Patent application P-9800306 (1998)
- R.E. Tirpak, P.H. Markusch, *J. Coat. Technol.*, 58 (1986) 49