

Nanocomposites for abrasion-resistant finishes

The project presented by Stefani Chimis and tanneries ICE, Beschin Gino, Gruppo Dani, Leonica, Montebello, Pell Mecc, Priante, ICA, Carlotto Ida and Conceria di Vestena who grouped in a cluster agreement aimed at the study of nanocomposite potentialities in leather finishing has come to an end in these months.

Dr. Marco Nogarole - Stefani Chimis

Introduction

Nanocomposites, obtained by modification of polymeric materials with charges of nanometric size, represent a new class of materials that are attracting the attention of the industrial world and of the scientific community. The new materials, resulting from the combination of reinforcements on nanometric scale with the traditional polymeric compounds, have exceptional physical properties and resistances studied for the specific application they are destined for. Justification to this behaviour doesn't come from the matrix reinforcement interaction effect, but from what has been defined as "nano-ef-

Introduzione

Nanocompositi, ottenuti mediante la modifica di materiali polimerici con cariche di dimensioni nanometriche, rappresentano una nuova classe di materiali alla quale il mondo industriale e la comunità scientifica stanno dedicando notevole attenzione. I nuovi materiali, che risultano dalla combinazione di rinforzi su scala nanometrica con i tradizionali composti polimerici, sono infatti dotati di eccezionali proprietà fisiche e di resistenza progettate in funzione dell'ap-

Nanocompositi per rifinitazioni resistenti all'abrasione

Si è concluso in questi mesi il progetto presentato da Stefani Chimis e le concerie ICE, Beschin Gino, Gruppo Dani, Leonica, Montebello, Pell Mecc, Priante, ICA, Carlotto Ida e Conceria di Vestena aggregate all'interno del patto di distretto per uno studio sulle potenzialità di nanocompositi per la rifinitazione del cuoio.

plicazione a cui sono destinati. La giustificazione di questo comportamento è dovuta non tanto all'effetto di interazione rinforzo matrice, bensì a quello che è definito "nano-effect" e cioè l'enorme area di contatto che si viene a generare quando le cariche raggiungono di-

fect”, that is the huge area of contact generated when charges reach the nanometric size, in combination with a polymeric layer of interphase with properties that are much higher than the matrix ones¹.

Few experiences of use of nano-structured charges are known in leather finishing. For example acrylic resins containing nano-SiO₂ have been prepared by blending an acrylic resin with a nano-SiO₂, synthesised via sol-gel having tetraethoxisilane (TEOS) as the base.

The aim pre-fixed by the research above was the implementation of water drop resistance and solvent resistance of the finishing film, while increasing water vapour permeability². Some other researchers investigated the synthesis of poly-stratified silicate nano-composites using organically modified montmorillonite in order to increase the mechanical properties of the finishing films³.

Some other emphasised the anti-microbial and anti-UV characteristics or even the tanning characteristics of SiO₂ nano-particles inside the collagen⁴⁻⁵.

After an in-depth bibliographic research and product investigation, some technical advantages were found in the use of silica nano-particles for the formulation of finishing products, for example matt and glossy fixing agent.

In addition to the introduction of silica nano-particles (SiO₂), they projected the introduction of organically functionalised silica nanoparticles in polymeric blends for leather finishing products.

Product blends based on crosslinkable polyurethane

resins were prepared by trapping simple or functionalised nanocharges inside them.

Leathers finished with this kind of polymers are supposed to be more abrasion-resistant with better wet and in-alcohol rubbing performances.

The goal is to combine the advantages of inorganic charges (perspirability and hardness) with organic binders' ones (elasticity and chemical resistance).

The first experiments gave promising results and made this project very interesting. An example of organic functionalization of silica nanoparticles is that of alkyl-amine groups (-RNH₂) which can chemically react with the groups present on leather and/or on the polymeric material establishing strong covalent bonds.

Specific supplementary goals of functionalization are the establishment of strong particle matrix bonds, uniform dispersion and limited agglomeration of particles inside the polymeric solution. It is known that the finishing fixing agent has a remarkable weight on the aesthetic and organoleptic characteristics of the final leather, and provides higher resistance to external agents and to mechanical stresses the product undergoes when used (bending resistance, rubbing resistance, scratch resistance, abrasion resistance, swelling resistance to water drop, etc.).

Most of the times the fixing agent is the last finishing film sprayed on leather surface. However, the study supposes we can use nano-structured charges also for polymeric formulations used in phases that precede the application of the fixing agent, for example in “bottoms”.

mensione nanometrica, in combinazione con uno strato polimerico di interfase con proprietà notevolmente superiori a quelle della matrice¹. Nella rifinitura della pelle poche esperienze sono note di utilizzo di cariche nano-strutturate.

Resine acriliche contenenti nano-SiO₂ sono state preparate, per esempio, attraverso la miscelazione di una resina acrilica con nano-SiO₂ sintetizzata via sol-gel a partire da tetraetossisilano (TEOS).

Lo scopo prefissato dalla succitata ricerca era quello di implementare la resistenza alla goccia d'acqua ed al solvente del film di rifinitura aumentandone al contempo la permeabilità al vapor d'acqua². Altri ricercatori si sono invece indirizzati nella sintesi di nanocompositi a base di silicati polistratificati utilizzando montmorillonite modificata organicamente allo scopo di aumentare le proprietà meccaniche dei film di rifinitura³. Altri ancora invece hanno evidenziato le proprietà antimicrobiche ed anti-UV o addirittura concianti di nanoparticelle di SiO₂ all'interno del collagene^{4,5}.

Dopo una approfondita ricerca bibliografica ed indagine merceologica si sono ipotizzati vantaggi tecnici nell'uso di nanoparticelle di silica per la formulazione di prodotti per la rifinitura come per esempio i fissativi opachi e lucidi.

Oltre all'inserimento di nanoparticelle di silice (SiO₂), si è progettato l'inserimento altresì di nanoparticelle di silice funzionalizzata organicamente in miscele polimeriche per prodotti della rifinitura del cuoio.

Sono state pertanto preparate delle miscele di prodotti a base di resine poliuretaniche reticolabili intrappolando del-

The research is developed through the introduction of three types of nano-charges inside a formulation for fixing agents:

- I. non-functionalised silica nanoparticles
- II. hydrophobically functionalised silica nanoparticles
- III. organically functionalised silica nanoparticles containing amino groups.

EXPERIMENTAL PART

Materials, product and leather preparation

In the first case (non-functionalised nanoparticles type 1) they used nanoparticles of different size (10-100 nm) in water-based solution available on the market or synthesised via sol-gel method with alkaline catalysts, beginning from triethoxysilane (TEOS) in an ethanol/water solution.

In the second experiment (organically functionalised nanoparticles II), they used SiO₂ nanoparticles starting from pyrogenic silica that have been bound to organosiloxane molecules of type RSi(OEt)₃, and later brought in water-based solution.

In the last case (III), the nanoparticles containing the amino group have been synthesised by Prof. Bertani work team of the Engineering Department of Chemical Processes of Padua University.

The morphological characterization of nanoparticles was carried out in co-operation with NANOFAB based in Mestre (VE), by using atomic force microscopy (AFM) and processing in conditions of semi-contact. The obtained

le nanocariche semplici o funzionalizzate al loro interno. Si presuppone che pelli rifinite con questo tipo di polimeri possano presentare un aumento della loro resistenza all'abrasione e migliori prestazioni allo sfregamento ad umido e in alcol. Obiettivo è sostanzialmente quello di combinare i vantaggi delle cariche inorganiche (traspirabilità e durezza) con quelle dei leganti organici (elasticità e resistenza chimica).

Le prime sperimentazioni hanno infatti dato dei risultati promettenti da rendere interessante l'approfondimento del tema in questo progetto. Un esempio di funzionalizzazione organica di nanoparticelle di silice e quella con gruppi alchil-amminici (-RNH₂) che possono reagire chimicamente con i gruppi presenti sulla pelle e/o sul materiale polimerico creando dei legami covalenti forti. Obiettivi supplementari specifici della funzionalizzazione sono la costruzione di legami forti particella matrice, la dispersione uniforme e la limitata agglomerazione delle particelle all'interno della soluzione polimerica.

Come è noto il fissativo di rifinitura caratterizza in modo preponderante l'aspetto estetico ed organolettico della pelle finale oltre a conferire una maggior resistenza agli agenti esterni e alle sollecitazioni meccaniche cui viene sottoposto il manufatto durante l'uso (resistenza alla flessione, allo sfregamento, al graffio, all'abrasione, alla rigonfiabilità alla goccia d'acqua, ecc.).

Il fissativo, nella maggior parte dei casi, rappresenta l'ultimo film di rifinitura spruzzato sulla superficie della pelle.

Si può comunque supporre di utilizzare cariche nanostrutturate anche per formulati polimerici impiegati nelle fasi precedenti all'applicazione del fissativo come nei "fondi".

La ricerca si è sviluppata attraverso l'inserimento di tre tipi di nanocariche all'interno di un formulato per fissativi:

- I. nanoparticelle di silica non funzionalizzate
- II. nanoparticelle di silica idrofobicamente funzionalizzate
- III. nanoparticelle di silica funzionalizzate organicamente contenenti gruppi amminici.

PARTE SPERIMENTALE

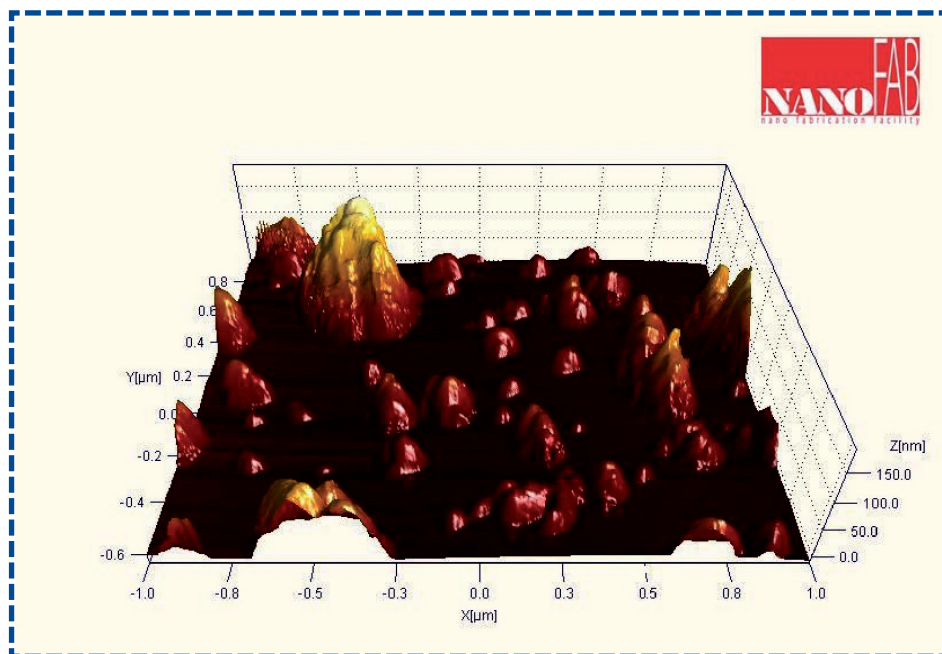
Materiali, preparazione dei prodotti e delle pelli.

Nel primo caso (nanoparticelle tipo I non funzionalizzate) si sono procurate delle nanoparticelle di diversa dimensione (10-100 nm) in soluzione acquosa disponibili in commercio o sintetizzate via metodo sol-gel con catalizzatore alcalino a partire da trietossisilano (TEOS) in una soluzione etanolo/acqua.

Nella seconda sperimentazione (II nanoparticelle funzionalizzate organicamente) si sono utilizzate nanoparticelle SiO₂ a partire da silica pirogenica a cui sono state legate molecole organo-silossaniche del tipo RSi(OEt)₃ e successivamente portate in soluzione acquosa.

Nell'ultimo caso (III) le nanoparticelle contenenti il gruppo amminico sono state sintetizzate dal gruppo di lavoro della professoressa Bertani del Dipartimento di Processi Chimici di Ingegneria dell'Università degli Studi di Padova.

FIG. 1: Digitalised image of modified nanoparticles
Immagine digitalizzata di nanoparticelle modificate



micrographs highlight the presence of agglomerates whose size can change from a dozen to a few hundred nanometers (**fig.1**). The smallest structures can be interpreted as single nanoparticles, with diameter included between 15 and 20 nm.

The semi-quantitative determination of $-NH_2$ superficial groups on nanoparticles has been carried out by indirect pH-metric titration as reported in literature⁶.

Detailed information on coordination modalities of aminosiloxane used to anchor nanoparticles on the surface have been obtained by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in solid state through cross polymerization sequence (CP) and single pulse (SPE)⁷ (^{13}C e ^{29}Si CPMAS NMR and ^{29}Si SPE MAS NMR).

Nano-particle charges were introduced in a polyurethane-based poly-

meric blend where the polyol used for polymer ramification was of polyester type.

25% non-pigmented water-based solutions were prepared on purpose by introducing various auxiliary additives for the "touch", together with matting agents, levelling agents, thickeners, solvents, etc. which may be necessary to develop a complete and suitable finishing fixing agent.

The examples in the report below refer to a fixing agent that is particularly suitable for automotive leathers, where there are the strictest requirements of mechanical resistance.

Leathers were prepared in the laboratory as follows: Tests were carried out on crusts of different origins through a standard finishing method based on hand-spraying with compressed-air gun.

Approximately 4 gr/sq.ft. of fixing agent were sprayed on the surface in two cross-

In collaborazione con NANO-FAB di Mestre (VE) è stata eseguita la caratterizzazione morfologica delle nanoparticelle utilizzando la microscopia a forza atomica (AFM) lavorando in condizioni di semicontatto.

Le micrografie ottenute evidenziano la presenza d'agglomerati di dimensioni variabili da alcune decine a centinaia di nanometri (**fig.1**).

Le strutture più piccole possono essere interpretate come nanoparticelle singole, con diametri compresi fra 15 e 20 nm.

La determinazione semi-quantitativa dei gruppi $-NH_2$ superficiali sulle nanoparticelle è stata eseguita con una titolazione pH-metrica indiretta come riportato in letteratura⁶.

Informazioni dettagliate sulle modalità di coordinazione dell'amminosilano utilizzato per l'aggancio sulla superficie delle nanoparticelle sono state invece ottenute dalla spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) in stato solido mediante sequenza di cross polarizzazione (CP) ed a singolo impulso (SPE)⁷ (^{13}C e ^{29}Si CPMAS NMR e ^{29}Si SPE MAS NMR). Le cariche nanoparticellari sono state inserite in una miscela polimerica a base poliuretanicca nel quale il poliolo utilizzato per la ramificazione del polimero era di tipo poliestere.

Le soluzioni acquose non pigmentate al 25% sono state preparate appositamente con inserimento dei vari additivi ausiliari per il "tatto", eventuali opacizzanti, livellanti, addensanti, solventi ecc. necessari per la realizzazione di un fissativo di rifinitura completo ed opportuno.

Negli esempi della relazione presentata di seguito si farà riferimento ad un fissativo particolarmente adatto ad un

es, followed by drying in tunnel at 80°C for 5'.

The crosslinking agent used for the tests was 80% polyisocyanate with 14-16 NCO free groups in amounts of 6-7% on the fixing agent.

Samples were tested three days after treatment.

Performance test

Performance tests carried out on the manufactured leathers are: abrasion resistance (Taber test), dry and wet rubbing fastness (Veslic test), organoleptic and product workability evaluations (e.g. film spreading properties on leather, pot life after cross-linking with polyisocyanate) carried out by expert technicians.

Taber test = abrasion resistance; FLTM BN 108-02, H18, 500 grams, 300 cycles, evaluation with grey scale.

Loss of weight after abrasion was calculated according to DIN 53109:1993.

Veslic test C 4500 = felt rubbing resistance in dry, wet conditions or in ethyl alcohol; DIN 53339.

Bally flexometer = Bending resistance; UNI ISO 2419.

Tests were carried out also on oil- and water-proofing according to ISO 14419:1998.

Evaluations on pot life were made following this criterion: good when after approx. 24 hours the fixing agent remained fluid and at low viscosity after the addition of the cross-linker, poor when viscosity increased remarkably after just two hours. Film spreading on leather was calculated according to some parameters dictated by the experience of the specialised technician.

Results and analyses

Variables used in the first

articolo in pelle per interni d'auto, laddove le esigenze di resistenze meccaniche sono più severe.

La preparazione delle pelli e la modalità del trattamento in laboratorio è stata la seguente:

si sono eseguite prove su pelli in crust di diversa provenienza attraverso metodo di rifinitura standard a spruzzatura manuale con pistola ad aria compressa.

Si sono depositi sulla superficie della pelle ca. 4 gr/pq di fissativo in due croci seguite entrambi da essiccazione in tunnel a 80°C per 5'.

Il reticolante utilizzato per le prove è stato del tipo poliisocianato al 80% con 14-16 gruppi NCO liberi nella quantità di 6-7% sul fissativo.

I campioni sono stati testati dopo tre giorni dal trattamento.

Test di prestazione

I test di prestazione eseguiti sulle pelli realizzate sono: resistenza all'abrasione (Taber test) resistenza allo sfregamento a secco e ad umido (Veslic test) e le valutazioni organolettiche e di processabilità del prodotto (es. distendibilità del film sulla pelle, pot life dopo reticolazione con poliisocianato) effettuati dai tecnici esperti.

Taber test = resistenza all'abrasione; FLTM BN 108-02, H18, 500 grammi, 300 cicli, valutazione con scala dei grigi.

La perdita di peso dopo abrasione è stata valutata secondo DIN 53109:1993

Veslic test C 4500 = resistenza allo strofinio con feltrino a secco, umido o con alcol etilico; DIN 53339.

Flessometro Bally = resistenza alle Flessioni; UNI ISO 2419

Sono stati inoltre eseguiti dei test di olio ed acqua repellente secondo la norma ISO 14419:1998.

Le valutazioni del pot life sono state stabilite con il seguente criterio: buono nel caso in cui dopo ca. 24 ore il fissativo rimaneva fluido e a bassa viscosità in seguito all'aggiunta del reticolante, scarsa se la viscosità incrementava notevolmente dopo solo 2 ore.

La distensione dei film sulla pelle venivano valutati secondo parametri dettati dall'esperienza del tecnico specializzato.

Risultati ed analisi

Le variabili utilizzate nella prima parte della sperimentazione sono state le dimensioni delle nanoparticelle e la loro concentrazione nel formulato.

In sintesi le caratteristiche ottenute si possono esplicitare attraverso la tabella **(Tabella 1)**.

Come si può notare non vi sono state variazioni sostanziali nella prestazione allo sfregamento nell'impiego di nanocariche, mentre sono aumentate le resistenze all'abrasione.

Si è altresì evidenziato che l'aumento di tale caratteristica diminuisce viceversa nel momento in cui si superano concentrazioni di ca. 10% all'interno della soluzione del fissativo.

I Taber test hanno messo in evidenza l'efficacia di una miscela di nanoparticelle di diversa dimensione anziché l'uso di un solo tipo (Miscela 1:1 Particelle T + S).

La concentrazione ottimale totale delle nanocariche si è rivelata di ca. 9%.

| TAB.1 | Veslic dry Veslic secco no variation or breaking after n° cycles nessuna variazione o rottura dopo n° cicli | Veslic wet Veslic umido no variation or breaking after n° cycles nessuna variazione o rottura dopo n° cicli | Veslic with alcohol Veslic con alcol no variation or breaking after n° cycles nessuna variazione o rottura dopo n° cicli | Taber Taber value on grey scale after 300 cycles valore scala dei grigi dopo 300 cicli | Bally Bally no variation or breaking after n° cycles nessuna variazione o rottura dopo n° cicli | pot life pot life | Spreading Distensione |
|--|--|--|---|---|--|----------------------|--------------------------|
| Particles 30 nm approx. "S" 5% Particelle 30 nm ca. "S" al 5% | >2.000 | 2.000 | 150 | 4-5 | 50.000 | poor scarsa | good buona |
| Particles 80 nm approx. "L" 5% Particelle 80 nm ca. "L" al 5% | >2.000 | 2.000 | 150 | 4 | 50.000 | poor scarsa | good buona |
| Particles 250 nm approx. "T" 5% Particelle 250 nm ca. "T" al 5% | >2.000 | 2.000 | 150 | 4 <small>small white abrasion piccola abrasione bianca</small> | 50.000 | poor scarsa | good buona |
| Particles "S" 9% Particelle "S" al 9% | >2.000 | 2.000 | 150 | 4-5 | 50.000 | poor scarsa | good buona |
| Particles "L" al 9% Particelle "L" al 9% | >2.000 | 2.000 | 150 | 4-5 | 50.000 | poor scarsa | good buona |
| Particles "T" 8% Particelle "T" al 8% | >2.000 | 2.000 | 150 | 4-5 | 50.000 | poor scarsa | good buona |
| Particles "S" 13% Particelle "S" al 13% | >2.000 | 2.000 | 150 | 3-4 | 50.000 | poor scarsa | fairly good discreta |
| Particles "L" 13% Particelle "L" al 13% | >2.000 | 2.000 | 150 | 3-4 | 50.000 | poor scarsa | fairly good discreta |
| Particles "T" 13% Particelle "T" al 13% | >2.000 | 2.000 | 150 | 3-4 | 50.000 | poor scarsa | fairly good discreta |
| Blend 1:1 Particles T + S 9% Miscela 1:1 Particelle T + S al 9% | >2.000 | 2.500 | 150 | 5 | 100.000 | poor scarsa | good buona |
| Standard without nanoparticles Standard senza nanoparticelle | >2.000 | 2.000 | 150 | 3-4 | 50.000 | good buona | good buona |

part of experiments where nano-particle size and their concentration in the formulation.

The characteristics obtained are reported in **Table 1**.

As you can see there are no substantial variations in rubbing performances when using nanocharges, while abrasion resistances have increased. The increase of this characteristic diminish when concentrations of approx. 10% are exceeded inside the fixing agent solution. Taber tests showed the effectiveness of a blend of nanoparticles of different size compared with the effectiveness of a single type

(Blend 1:1 Particles T + S). The total optimal concentration of nanocharges is approx. 9%. The disadvantage in the use of this kind of charges is the short pot life of the fixing solution after the addition of poly-isocyanate cross-linkers. Later nanoparticles of the II and III type were used and introduced with the same formulation as used to constitute the beginning fixing agent. **Figure 2** shows a scheme of the preparation of Type III nanoparticles and their introduction in the polyurethane. Test results are described in **Table 2**.

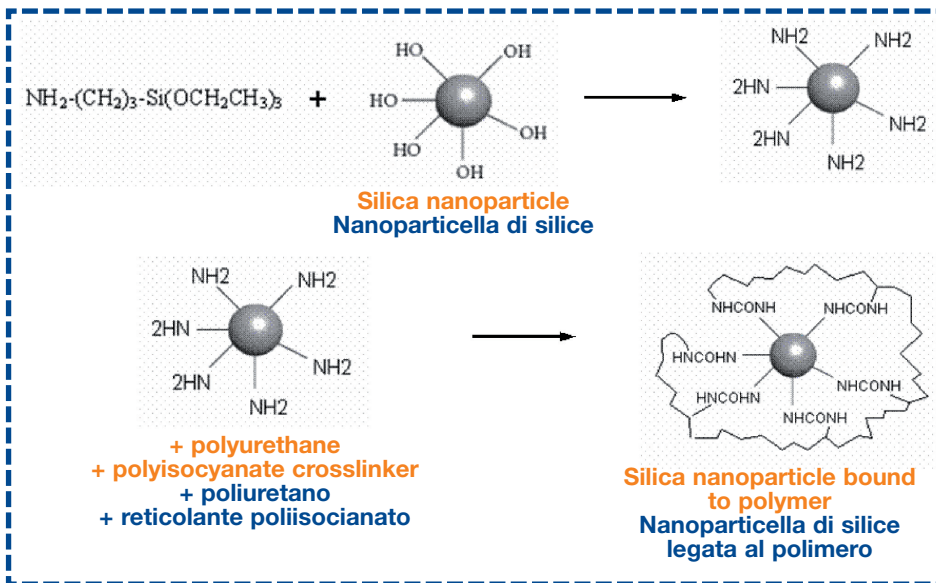
Un inconveniente nell'impiego di queste cariche è stato rivelato dal basso tempo di vita (pot life) della soluzione di fissativo dopo l'aggiunta del reticolante poliisocianato.

Successivamente sono state utilizzate nanoparticelle del II° e III° tipo inserite con la stessa formulazione utilizzata per costituire il fissativo iniziale.

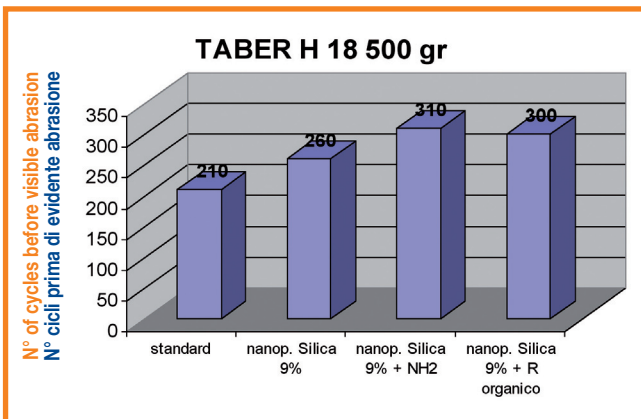
Uno schema della preparazione di nanoparticelle tipo III° e loro inserimento nel poliuretano viene rappresentato in **figura 2**.

I risultati dei test sono descritti nella **tabella 2**.

FIG. 2: Preparation scheme - Schema della preparazione



TABER TEST - Abrasion resistance (up to film abrasion)
Resistenza abrasione (fino ad abrasione del film)



These further tests, with the use of functionalised nanoparticles, highlighted a remarkable improvement of general performances. Moreover, through the chemical modification of nanocharges, even the problem of short pot-life has been solved. Fixing agents have got more stable to storing,

Queste ulteriori prove, con l'impiego di nanoparticelle funzionalizzate, hanno evidenziato un notevole miglioramento delle prestazioni generali.

Attraverso la modifica chimica delle nanocariche si è inoltre superato il problema del basso tempo di vita (pot-life). Inoltre si è evidenziata una migliore stabilità dei fissativi al magazzino, agli elettroliti e al gelo.

Nessuna variazione estetica negativa si è notata, nell'opacità e omogeneità dei film, come infine il "tatto" e la "mano" non sono stati minimamente pregiudicati dall'aggiunta di nanocariche.

E' stato dimostrato inoltre la possibilità di formulare facilmente anche nano-fissativi lucidi.

Le aziende impegnate nel progetto hanno collaborato nella messa a punto del prodotto fissativo e nelle campionature di pelli rifinite con diversa manifattura secondo le loro specifiche produzioni interne.

In tutti i casi valutati per i diversi articoli il nanofissativo ha dimostrato mediamente di incrementare le resistenze

| TAB.2 | Veslic dry Veslic secco no variation or breaking after n° cycles nessuna variazione o rottura dopo n° cicli | Veslic wet Veslic umido no variation or breaking after n° cycles nessuna variazione o rottura dopo n° cicli | Veslic with alcohol Veslic con alcol no variation or breaking after n° cycles nessuna variazione o rottura dopo n° cicli | Taber Taber value on grey scale after 300 cycles valore scala dei grigi dopo 300 cicli | Loss of weight after abrasion mg Perdita di peso in seguito ad abrasione mg | Bally Bally no variation or breaking after n° cycles nessuna variazione o rottura dopo n° cicli | pot life pot life |
|---|--|--|---|---|--|--|------------------------------------|
| Particles type I - 9% Particelle tipo I al 9% | >2.000 | 2.500 | 150 | 4-5 | 23.3 | 100.000 | poor scarsa |
| Particles type II - 9% Particelle tipo II al 9% | >4.000 | 5.000 | 260 | 5 | 19.8 | 100.000 | very good molto buona |
| Particles type III - 9% Particelle tipo III al 9% | >4.000 | 5.000 | 260 | 5 | 18.0 | 100.000 | very good molto buona |
| Standard without nanoparticles Standard senza nanoparticelle | >2.000 | 2.000 | 150 | 3-4 | 30.0 | 50.000 | good buona |

electrolytes and frost. No negative aesthetic variation has been noted, in film opacity and evenness; "touch" and "hand" were absolutely not compromised by the addition of nanocharges. The possibility of formulating also glossy nano-fixing agents easily has been demonstrated.

Companies engaged in the project co-operated in the perfection of the fixing product and sampling of leathers finished in different ways according to their specific internal productions. In all the considered cases, and for different articles, the nano-fixing agent proved it increases the mechanical resistances of the final finishing film as indicated below.

| | |
|---|------|
| Abrasion resistance (Taber test) | +25% |
| Dry and wet rubbing fastness test (Veslic) | +20% |
| Rubbing fastness test in alcoholic solvent (Veslic) | +20% |
| Bending resistance (Bally) | +10% |

Conclusions

The research demonstrated how the introduction of SiO₂ nano-particles in polyurethane formulations for fixing agents increases mechanical resistances remarkably, in particular abrasion resistances. A hybrid inorganic-organic chemical bond between nanoparticles and the polymer is necessary to reduce the hydrophilic behaviour of nano-particles: this solution increases the rubbing fastness of the film in wet conditions and alcohol. Further investigations on the influence of particle size on the final performances of the fixing agent were also indispensable. Moreover organic functionalizations of nano-particles disclosed the positive influence on chemico-physical stability of the final product, and on the mechanical and aesthetic properties of the final finishing film on different leather articles. Further investigations and studies are under with the project partners to change nano-particles having organic functionalities that are more hydrophobic than the ones used up to now, in order to increase the mechanical performances and chemical resistances of the finishing films. Perspiration properties of this kind of film will also be investigated. This technology will be applied also to finishing films that are normally applied after the fixing agent, like bottoms, in order to treat a higher number of coats with the same promising products as developed on the fixing agents marketed up to now by MODERN Srl and named "NANOFIX".

meccaniche del film finale di rifinitura come viene sotto indicato

| | |
|---|------|
| • Resistenza all'abrasione (Taber test) | +25% |
| • Della resistenza allo strofinio ad umido e a secco (Veslic) | +20% |
| • Della resistenza allo strofinio in solvente alcolico (Veslic) | +20% |
| • Resistenza alla flessione (Bally) | +10% |

Conclusioni

La ricerca ha dimostrato come l'inserimento di nanoparticelle di SiO₂, in formulati poliuretanic per fissativi, incrementi in modo significativo le resistenze meccaniche ed in particolar modo quelle relative all'abrasione.

E' necessario realizzare un legame chimico ibrido inorganico-organico fra le nanoparticelle ed il polimero per diminuire il comportamento idrofilo delle nanoparticelle, questo accorgimento ha inoltre ha dimostrato di poter aumentare la resistenza del film allo strofinio ad umido ed in alcol.

Da notare come si sono rivelati indispensabili gli approfondimenti sull'influenza delle dimensioni delle particelle sulle prestazioni finali del fissativo.

Inoltre le funzionalizzazioni organiche delle nanoparticelle hanno palesato la positiva influenza sia sulla stabilità chimico-fisica del prodotto finale, sia sulle proprietà meccaniche ed estetiche del film finale di rifinitura sui diversi articoli in pelle.

Ulteriori approfondimenti e studi sono in opera, con gli stessi partner del progetto, per modificare le nanoparticelle con funzionalità organiche più idrofobiche di quelle finora utilizzate allo scopo di aumentare ulteriormente le prestazioni meccaniche e le resistenze chimiche dei film di rifinitura. Inoltre si intende investigare in modo specifico le proprietà traspiranti di questo tipo di film. Infine si prospetta di applicare la stessa tecnologia anche a film di rifinitura successivi al fissativo, come nei fondi, in modo da coinvolgere più strati di rivestimento con gli stessi promettenti prodotti sviluppati sui fissativi messi fin da ora in commercio dalla MODERN Srl con la designazione "NANOFIX".

Bibliography/Bibliografia

1. R. Krishamoorti, R.A. Vaia (Eds.) Polymer nanocomposites: synthesis, characterization and modeling, ACS Symposium Series, Vol. 804, ACS, Washington DC, 2001.
2. Ma, Jian; Hu, Jing; Yang, Zong; Liu, Lingyun. Preparation of acrylic resi/modified nano-SiO₂ via sol-gel method for leather finishing agent. Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 41, N° 3, Marzo 2007.
3. Xianolei, Ziang; Quinglan, Liu; Ye, Dai; The synthesis and properties of acrylic resin modified by -aminopropyltrimethoxysilane. Fine Chemicals, 2003, 20 (12): 752-754
4. Hui Li; Rongqing Zhou, Haojun Fan, Yi Chen, Yan Liu, Bi Shi. The UV shielding, antimicrobial and antifungal effect of novel nano-SiO₂/collagen materials. 29th World congress IULTCS Washington Giugno 2007
5. Hui Pan, Zhijun Zhang, Juxian Zhang, Hongxin Dang. The preparation and application of a nanocomposite tanning agent MPNS-SMA. JSLTC Vol. 89 p. 153
6. M. Etienne, A. Walcarius, Talanta 59 (2003) 1173
7. C.A. Fyfe, in Solid State NMR for Chemists, C.F. Press Guelph Canada 1983