

УДК 66.01+661:547+677.1/.5

*Г.В. Міщенко<sup>а</sup>, О.В. Міщенко<sup>а</sup>, О.О. Венгер<sup>а</sup>, Д.С. Качук<sup>б</sup>, Т.А. Попович<sup>в</sup>***ПІДВИЩЕННЯ ГІДРОЛІТИЧНОЇ СТІЙКОСТІ ПЛІВОК ПОЛІУРЕТАНОВИХ ІОНОМЕРІВ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ ДЛЯ ПІГМЕНТНИХ ЗАБАРВЛЕНЬ**<sup>а</sup> Херсонський національний технічний університет, м. Херсон, Україна<sup>б</sup> Миколаївський національний аграрний університет, м. Миколаїв, Україна<sup>в</sup> Херсонський державний університет, м. Херсон, Україна

У роботі наведено результати дослідження з оцінювання гідролітичної стійкості плівок з водних дисперсій поліуретанових іономерів типів сульфонат і карбоксилат, а саме впливу часу оброблення плівок у водних розчинах соди та поверхнево-активних речовин, на розривне напруження при розтязі. Цей показник має значення при використанні дисперсій як зв'язувачів у пігментних складах для друкування текстильних матеріалів, оскільки від них, у свою чергу, залежать показники стійкості забарвлень до мокрих обробок, зокрема, до прання. Було встановлено, що поліуретанові іономери досліджуваних типів не забезпечують показників стійкості, які можна було б очікувати, враховуючи поліуретанову природу зв'язувача. Зроблено припущення, що це є наслідком недостатньої стійкості деяких поліуретанів до гідролізу. З метою підвищення опірності полімеру до гідролізу і стійкості забарвлень до мокрих обробок проведено дослідження з підвищення щільності тривимірної структури поліуретану. Для цього використали предконденсати термореактивних смол, які широко використовуються у опоряджувальних виробництвах. Показано, що у присутності передконденсатів термореактивних смол підвищуються показники стійкості плівок з поліуретанових іономерів і стійкість забарвлення, сформованого з використанням зв'язувачів вказаного типу. Визначено механізм дії передконденсатів термореактивних смол при формуванні поліуретанових плівок у присутності останніх. Встановлено, що висока ефективність добавок їх до поліуретанового зв'язувача забезпечується смолоутворенням і формуванням на поверхні тканини плівки композитного типу з підвищеними показниками міцності. Утворення полімерної системи вказаного типу забезпечує високу стійкість забарвлень і покращує експлуатаційні характеристики текстильного матеріалу.

**Ключові слова:** поліуретанові іономери, водна дисперсія, зв'язувач, друкарський склад, текстильний матеріал, плівка, композит, стійкість забарвлень.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2019-126-5-84-92**Вступ**

В останній час розроблено і запропоновано новий тип плівкоутворювачів – водні поліуретанові дисперсії – для використання на підприємствах різних галузей. Зазначені полімерні дисперсії є екологічно прийнятними і здатними до самодиспергування у водних середовищах. Ці властивості найчастіше надаються полімерові за рахунок формування в макромолекулах груп  $\text{SO}_3^-$  та  $\text{COO}^-$  [1–3] при синтезі іонних центрів, що дає можливість не використовувати в процесі виготовлення дисперсії по-

верхнево-активні речовини (ПАР), які негативно впливають на міцність плівки і стійкість забарвлень.

Нові плівкоутворюючі матеріали формують прозорі, безбарвні, міцні та еластичні плівки, внаслідок чого становлять великий інтерес для опоряджувальних виробництв текстильних підприємств, зокрема, для створення на текстильних матеріалах кольорових візерунків пігментами шляхом друкування тканин.

Друкування пігментами сьогодні є найбільш ефективним способом розцвічування тканин з

економічної, колористичної, технологічної та екологічної точок зору [4]. На долю пігментної технології припадає більше 50% усіх надрукованих у світі тканин. За пігментною технологією забарвлюють камуфляжні тканини, серед них армійський камуфляж, від якого вимагають підвищені експлуатаційні характеристики, високу зносостійкість та високу стійкість забарвлень до тертя і прання. Склади, за допомогою яких здійснюють маскування армійського камуфляжу і виключають можливість дешифровки приладами нічного бачення, виготовляють виключно за пігментною технологією.

Враховуючи вимоги до тканин щодо їх експлуатаційних характеристик і унікальні властивості поліуретанів, а саме, високу міцність та стійкість до тертя одночасно з високою еластичністю, розробка пігментних композицій на основі поліуретанових зв'язувачів становить значний інтерес.

Пігменти не мають, на відміну від барвників інших класів, спорідненості до текстильних субстратів і закріплюються на поверхнях тканин плівками, що формуються з полімерних дисперсій. Останні наносяться на тканини разом з пігментами.

Плівки формуються на поверхні тканини в умовах її теплового оброблення, яка є наступною операцією за друкуванням текстильного матеріалу. При цьому плівка, що формується на тканині, адгезійно зв'язується з останньою, а барвник розподіляється в обсязі плівки.

Якість одержаного забарвлення тканини визначається за показниками його стійкості до фізико-механічних дій, зокрема, стійкістю до мокрих обробок. Останні залежать від гідролітичної стійкості плівки і розчинності її у воді. Тому при оцінці придатності полімерної дисперсії для використання як зв'язувача у пігментних друкарських складах доцільно визначити ступінь опірності полімеру до гідролізу в умовах, в яких визначають стійкість забарвлень за держстандартом.

В роботі [1] відмічено, розчинність плівок з поліуретанових іономерів у воді залежить від кількості іонних груп в макромолекулі полімеру. Оскільки кількість іонних центрів визначає також і стабільність полімерної дисперсії, цей параметр контролюють в процесі виробництва дисперсії і підтримують постійним.

З причини низької стійкості забарвлень поліуретанові іономери спочатку одержали від текстильників негативний висновок щодо можливості їх використання як зв'язувача, їх реко-

мендували лише для заключного оброблення тканин та шкіри. Подальші дослідження з визначення можливостей застосування водних дисперсій поліуретанових іономерів у пігментних складах для друкування у якості зв'язувачів дозволили визначити переваги поліуретанових іономерів як зв'язувачів у порівнянні з типовими, що сьогодні використовуються на текстильних виробництвах.

Було встановлено комплекс нових цінних властивостей, яких набувають пігментні друкарськіклади на основі поліуретанових іономерів [5]. Основною перевагою поліуретанових іономерів як зв'язувачів є їх здатність формувати плівки через стадію проміжних гелів, що можуть руйнуватися. Це виключає висихання полімеру на робочих ділянках обладнання і забезпечує легке видалення друкарського складу при промиванні машин для друкування. Цим самим виключається налипання полімеру на робочі ділянки обладнання для друкування, що має місце при використанні, наприклад, акрилових зв'язувачів, та потребує введення у друкарськіклади спеціальних гідротропних речовин.

Встановлення властивостей поліуретанових іономерів як зв'язувачів, що вирішує важливу проблему пігментного друкування на виробництві, стало визначальним для подальшої роботи з поліуретановими іономерами.

Метою роботи є підвищення стійкості плівок поліуретанових іономерів до гідролізу і стійкості до прання пігментних забарвлень, сформованих з їх використанням.

#### *Експериментальна частина*

Для виконання експериментальної частини роботи використано дві водні дисперсії поліуретанових іономерів аніоноактивного характеру типів Пулан і Латуран. Полімер дисперсії Пулан містить у якості іонних центрів групи  $-\text{SO}_3^-$ , полімер дисперсії Латуран характеризується наявністю карбоксильних груп. Іонні групи в обох полімерах знаходяться у іонізованому стані. Характеристику полімерів наведено у табл. 1.

Як передконденсат термореактивної смоли (ПТРС) використовували суміш етиленгліколевих етерів пента- і гексаметилолмеламінів (ЕЕМ).

Як пігментні барвники використовували:

- пігмент червоний 2СТП, ТУ 6-14-946-87;
- пігмент блакитний фталоціаніновий ТП, ТУ 6-14-133-83;
- пігмент зелений фталоціаніновий ТП, ТУ 6-14-157-88;
- металевий порошок Bronse Powder ME («Tanatex», Німеччина).

Таблиця 1

## Характеристика поліуретанових іономерів

№	Тип полімеру	Іонний характер полімеру	Концентрація іонних груп	Іонна група	Складові форполімеру		Розташування іонної групи	Виробництво
					жорсткий блок	гнучкий блок		
1	Пулан	аніонний	5 мас.%	-SO <sub>3</sub> -	2,4-ТДІ*	Лапрол-1052	жорсткий фрагмент	Дослідне, ІХВМ НАН України
2	Латуран	аніонний	<sup>32</sup> $\frac{\text{мг} \cdot \text{екв}}{100 \text{ г полімера}}$	-COO-	4,4'-ДМДІ**	Лапрол-1052	подовжувач ланцюга	Дослідне, НВС «Полимерсинтез» Росія

Примітка: № – номер дисперсії, що досліджувалась; \* – толуїлендіізоціанат; \*\* – дифенілметандіізоціанат.

Склади для друкування загушували 2,5%-вою альгінатною загусткою (манутекс RS).

Гідролітичну стійкість поліуретанових плівок оцінювали за ступенем втраченої міцності плівки. Для цього вимірювали показник розривного напруження при розтязі плівок після їх оброблення у водному розчині соди і ПАР при температурі 100°C протягом від 0 до 30 хв. Розривне напруження ( $\sigma_p$ ) визначали, вимірюючи на розривній машині РМ-3-1 розривне навантаження Р при розтязі плівки:

$$\sigma_p = P/bh, \quad (1)$$

де Р – розривне навантаження, Н; b – ширина плівки, м; h – товщина плівки, м.

Товщину плівки оцінювали мікрометром МКО-25. Плівки формували за ГОСТ 14243-78.

Інтенсивність забарвлення оцінювали на спектрофотометрі Datascol-3880 (Швейцарія) за допомогою функції Гуревича-Кубелки-Мунка К/С:

$$K/S = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}, \quad (2)$$

де  $R_d$  – коефіцієнт відбиття забарвленого зразка, %.

Стійкість забарвлень до мокрих обробок визначали за ДСТУ ISO 105-C06:2009.

Друкування тканини здійснювали сітчастими шаблонами складами, що містили (г/кг): пігмент – 20; водна дисперсія поліуретану (30%-ва) – 200; передконденсат терморективної смоли – 50; амоній хлорид (1:1 з водою) – 10; манутекс RS (2,5%-вий) – до 1000.

Після друкування здійснювали сушіння і термооброблення тканини при температурі 150°C впродовж 5 хв. Перед друкуванням тканини здійснювали її підготовку з метою надання капілярності і білизни за типовими технологіями.

**Результати та обговорення**

В табл. 2 наведено дані з оцінювання стійкості пігментних забарвлень, одержаних з використанням у якості зв'язувачів водних дисперсій поліуретанових іономерів.

Як видно з табл. 2, стійкість забарвлень пігментами до прання (окрім порошку бронзи) знаходиться за межами вимогових держстандартом і нижча за ті показники якості, які можна було б очікувати, враховуючи поліуретанову природу зв'язуючого полімеру. Звертає на себе увагу дещо вища стійкість до прання забарвлень, утворених фталоціаніновими пігментами, що зумовлено наявністю у молекулах пігментів атома металу, з яким поліуретан здатен утворювати координаційні зв'язки.

Саме тому застосування у якості пігменту порошку бронзи, який є сплавом міді з іншими металами, також здатними до утворення координаційних зв'язків, забезпечує якість пофар-

Таблиця 2

## Стійкість забарвлень, одержаних при друкуванні бавовняної тканини складами на основі поліуретанових іономерів

Пігмент	Стійкість забарвлення			
	поліуретан типу карбоксилат		поліуретан типу сульфат	
	прання, 100°C	тертя	прання, 100°C	тертя
Червоний 2СТП	2-3/3	4	2/2	3-4
Синій ТП (фталоціаніновий)	3/4	4	3/3	4
Зелений ТП (фталоціаніновий)	3/4	4	3/3	4
Порошок бронзи	4/5	5	4/4	4-5



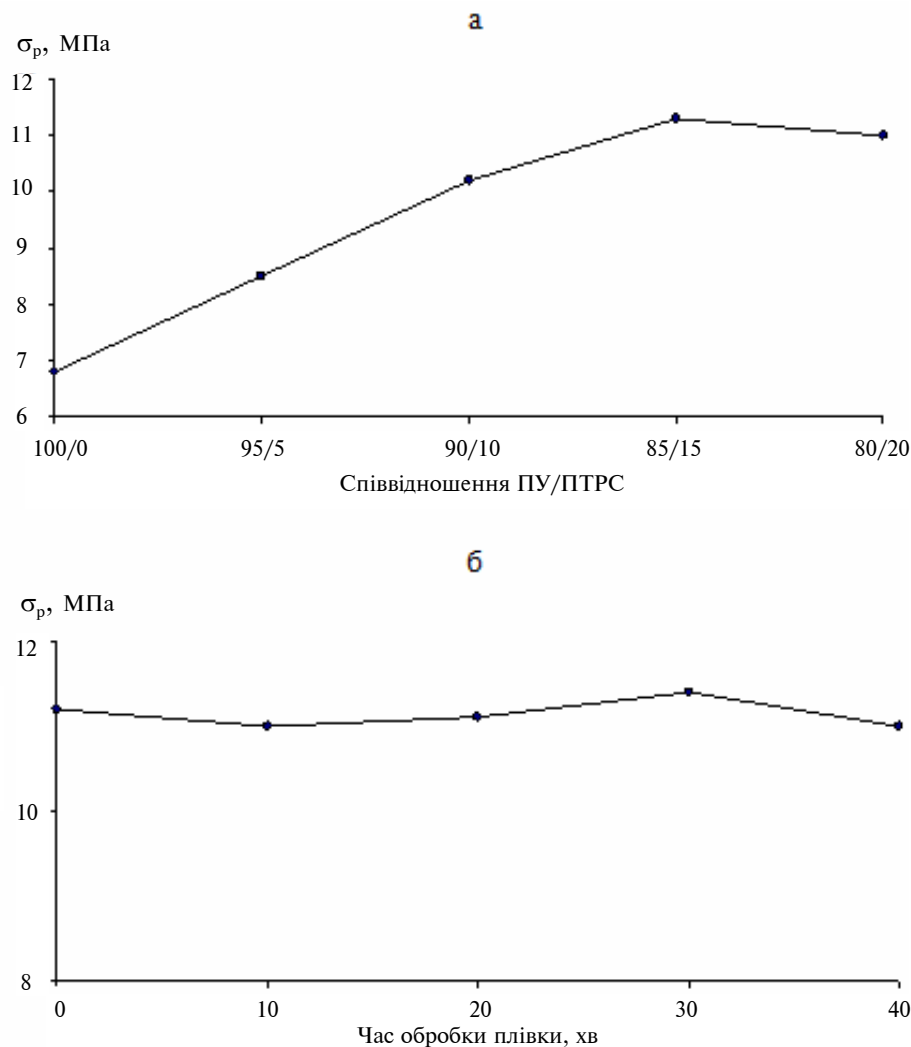


Рис. 2. Вплив суміші ЕЕМ на показники поліуретанової плівки: а – розривне напруження при розтязі, б – гідролітичну стійкість у розчині соди та ПАР (співвідношення поліуретан / ПТРС 80/20)

суміш ЕЕМ на розривне напруження поліуретанової плівки (а) і гідролітичну стійкість (б).

Як видно з рис. 2 показники плівки у присутності суміші ЕЕМ зростають. У присутності суміші ЕЕМ одночасно з показниками плівки покращуються показники якості забарвлень. В табл. 3 наведено дані з підвищення стійкості забарвлень, одержаних із застосуванням поліуретанового іономера та ПТРС.

З метою встановлення механізму дії ЕЕМ з поліуретаном, за рахунок якого підвищуються гідролітична стійкість останнього і стійкість забарвлень, проведено дослідження плівок методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії) та проаналізовано отримані спектри, на основі даних ІЧ-спектрів складних молекул, узагальнених Л. Беллами, І. Дехантом та іншими.

Таблиця 3

**Стійкість забарвлень, сформованих за допомогою композиції поліуретан – ПТРС (поліуретановий іономер типу сульфонат, пігмент червоний 2СТП)**

ПТРС, 50 г/кг	Стійкість забарвлення, бали		Інтенсивність забарвлення, функція K/S
	прання, 100 <sup>0</sup> С	тертя	
ЕЕМ	4/5	4-5	2,90
Без добавок	2/2	3	2,26

На рис. 3 і 4 наведено ІЧ-спектри поліуретанових плівок, сформованих у присутності ЕЕМ, на яких виявлено характеристичні смуги, що є типовими для поліуретанів, а саме смуги, характерні для коливань простого ефірного зв'язку ( $\nu_{C-O-C}$ , 1100  $cm^{-1}$ ), а також смуги поглинан-

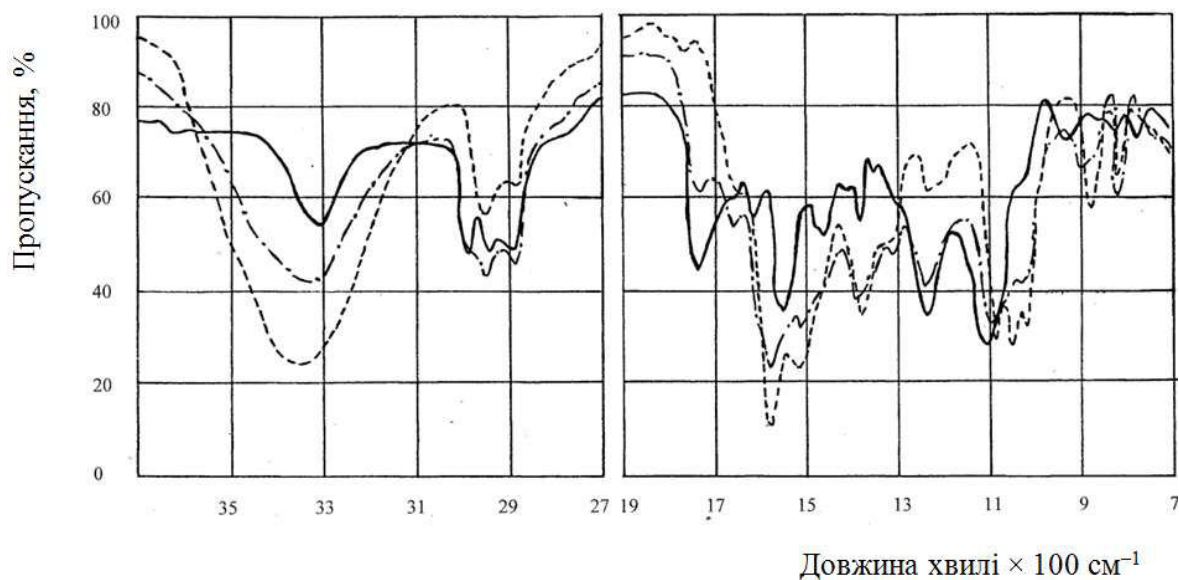


Рис. 3. ІЧ-спектри поліуретанової плівки, сформованої в присутності ЕЕМ (температура 140°C):

----- Пулан; ——— ЕЕМ; -·-·- Пулан+ЕЕМ

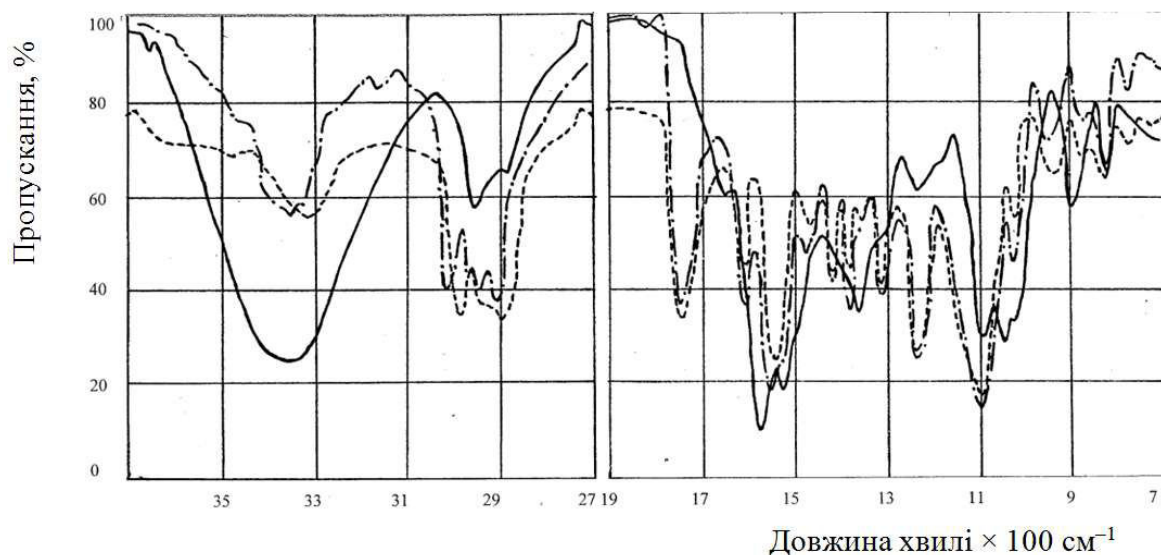


Рис. 4. ІЧ-спектри поліуретанової плівки, сформованої в присутності ЕЕМ (температура 140°C):

——— ЕЕМ; ----- Латуран; -·-·- Латуран+ЕЕМ

няуретанових груп:  $1230$  і  $1150\text{ см}^{-1}$ , обумовлені деформаційними коливаннями груп  $=\text{C}=\text{O}$  і  $=\text{NH}$ , і  $1735\text{ см}^{-1}$  і  $3320\text{ см}^{-1}$ , пов'язані з валентними коливаннями вказаних груп [7,8].

В спектрі ЕЕМ виділяється основна подвійна смуга поглинання в інтервалі  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ , обумовлена скелетними коливаннями триазинового кільця, а також смуга при  $3350\text{ см}^{-1}$ , характерна для коливань ОН-груп. Зіставляючи спектр суміші ЕЕМ – Пулан зі спектрами індивідуальних сполук, можна відмітити наявність смуг, характерних для останніх. Од-

нак помітне посилення поглинання смуги при  $825\text{ см}^{-1}$ , де проявляються маятникові коливання груп  $-\text{NH}$ , що беруть участь у водневих зв'язках. Посилення поглинання свідчить про збільшення числа водневих зв'язків за участю цих груп. Це явище підтверджується порівняно значним посиленням поглинання в інтервалі коливань при  $3310\text{ см}^{-1}$ , де проявляються валентні коливання груп  $-\text{NH}$ , що беруть участь у водневих зв'язках. Вказаний максимум поглинання на спектрі суміші охоплює також і частоту коливань при  $3350\text{ см}^{-1}$ , де у ЕЕМ проявля-

ються валентні коливання груп –ОН, які, очевидно, також залучаються до водневих зв'язків. Відомо, що у встановленні водневих зв'язків бере участь Оксиген ефірної групи, а оскільки на спектрі поглинання суміші помітно знижується інтенсивність поглинання смуги при  $1740\text{ см}^{-1}$ , що відповідає коливанням груп  $\text{C}=\text{O}$ , вільних від водневого зв'язку, можна говорити про зменшення числа вільних груп, а, відповідно, про участь  $\text{C}=\text{O}$  груп у водневому зв'язку.

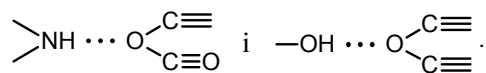
На спектрах сумішей полімерів помітно не повністю відтворюється накладання спектрів індивідуальних сполук в області  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , де проявляються коливання простого ефірного зв'язку  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , що може бути пов'язано також з міжмолекулярною взаємодією Пулану і ЕЕМ за рахунок утворення водневих зв'язків уретан-семикарбазидних груп з  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ЕЕМ.

Найбільший інтерес становить наступний фрагмент: в спектрі ЕЕМ є смуги поглинання  $820\text{ см}^{-1}$  і  $890\text{ см}^{-1}$ , причому інтенсивність в області  $890\text{ см}^{-1}$  вище, ніж при  $820\text{ см}^{-1}$ . В спектрах композиції ЕЕМ з поліуретаном інтенсивність смуги поглинання при  $890\text{ см}^{-1}$  нижче інтенсивності смуги при  $820\text{ см}^{-1}$ . Ці деформаційні коливання в діапазоні  $890\text{ см}^{-1}$  пов'язані з триазиним кільцем ЕЕМ, так як поліуретан на цій ділянці поглинає слабо. Інтенсивність смуг може змінюватися від природи радикала і взаємодії іонів  $-\text{SO}_3^{2-}$  і  $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  поліуретанового зв'язувача з третинним атомом Нітрогену, що міститься в кільці мелаїно-формальдегідної смоли.

Таким чином, ґрунтуючись на змінах спектра в діапазоні  $820$  і  $890\text{ см}^{-1}$ , можна також припустити, що ЕЕМ з поліуретаном зв'язуються між собою молекулярною взаємодією.

ЕЕМ при цьому, очевидно, витісняє триетаноламін з нейтралізованого залишку сульфокислоти і вбудовується у фізичну сітку взаємодій в поліуретані, беручи участь в утворенні між його макромолекулами іонно-молекулярного зв'язку. Основою для припущення молекулярної взаємодії слугує факт, описаний К.Б. Яцимирським та Т.В. Мальковою, що триазинове кільце ЕЕМ здатне до комплексоутворення. Зв'язків хімічної природи не встановлено.

На спектрі ЕЕМ–Латуран відмічається значне зменшення поглинання смуги при  $890\text{ см}^{-1}$  у порівнянні з індивідуальними сполуками. Оскільки ці смуги відповідають простому ефірному зв'язку, можна припустити утворення нових водневих зв'язків, в яких бере участь Оксиген групи  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ :



Підтвердженням того, що група –NH зв'язується з ефірним Оксигеном, може слугувати поява слабкої смуги при  $3260\text{ см}^{-1}$ . Одночасно з цим смуга складноефірного фрагменту поліуретану при  $1730\text{ см}^{-1}$ , чутлива до утворення водневого зв'язку, зміщується в присутності ЕЕМ на частоту  $1740\text{ см}^{-1}$ , що може свідчити про вивільнення деякої частини груп  $\text{C}=\text{O}$  від водневого зв'язку з групами –NH.

Відмічено також зміну смуги при  $1110\text{ см}^{-1}$ . На цій частоті проявляються коливання груп простого ефірного зв'язку  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , залученого до водневого зв'язку. У сумішей ЕЕМ–Латуран спостерігається найбільша інтенсивність поглинання, помітно більш сильна, ніж у індивідуальних сполук.

Таким чином, в суміші Латуран–ЕЕМ має місце перерозподіл водневих зв'язків між групами  $\text{C}=\text{O}$  і  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , що характерні для індивідуальних сполук і утворюються в суміші.

На ІЧ-спектрах суміші у порівнянні зі спектром ЕЕМ відмічено зменшення інтенсивності смуги при  $3350\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням груп –ОН, внаслідок чого можна припустити участь цієї групи в реакції. Імовірно, це реакція конденсації ЕЕМ за групами –ОН.

Відсутність хімічного зв'язку між Пуланом і ЕЕМ, одночасно з підвищенням міцності полімерної композиції, може свідчити на користь реакції смолоутворення ЕЕМ, а відповідно, утворення композиту і взаємопроникаючої сітки.

Відсутність в системі поліуретан–ЕЕМ хімічної реакції «зшивки» поліуретану ЕЕМ і утворення смоли з ЕЕМ в процесі формування плівки із вказаної суміші дає можливість розглядати полімерну плівку як гетерогенну дисперсну систему типу Т/Т, в якій поліуретан є дисперсійним середовищем, а олігомер, що утворюється з ЕЕМ, має значення дисперсної фази. До таких систем можна застосувати оптичні методи дослідження, зокрема метод спектра мутності, запропонований для аналізу гетерогенних полімерних систем. Даний метод було застосовано А.Є. Нестеровим та співавторами для дослідження процесу одержання поліуретанової сітки з еластомеру. Метод дозволяє встановити не лише розміри частинок, але і оптимальні співвідношення полімерів у сумішах за розмірами частинок. Результати розрахунків для системи поліуретан–ЕЕМ показали, що розмі-



ри частинок, утворених ЕЕМ в поліуретановій плівці зв'язувача, вимірюються порядком  $10^{-6}$  см<sup>-1</sup>, тобто знаходяться у межах розмірів колоїдних частинок, що дозволяє зробити висновок про те, що композиція поліуретан–ПТРС являє собою систему колоїдного рівня неоднорідності і характеризується гетерогенним характером. Перевірка композиції поліуретановий іономер–ЕЕМ на виробництві показала, що утворена на поверхні тканини полімерна система значно покращує експлуатаційні характеристики текстильного матеріалу. Зростають показники стійкості до прання, стирання по площині, міцності при розриві. Стійкість забарвлення до прання мала оцінку 5 балів для партії надрукованої тканини (2000 м), яку за виробничою необхідністю після друкування піддали процесу мерсеризації: обробці розчином натрій гідроксиду (200 г/л). Це свідчить про високу гідролітичну стійкість сформованої композитної плівки, навіть у концентрованих лужних розчинах.

Таким чином, встановлено, що зв'язки хімічної природи між молекулами ПТРС і поліуретаном не утворюються, тобто «зшивка» макромолекул поліуретану молекулами ПТРС не відбувається. Показано, що в системі утворюється другий полімер і формується композиційна плівка типу взаємопроникаючих полімерних сіток. Отже, можна зазначити, що для підвищення стійкості до мокрих обробок пігментних забарвлень, утворених із застосуванням поліуретанових іономерів, що проявляють невисоку гідролітичну стійкість, треба забезпечити формування на поверхні тканини плівки композитного типу.

#### **Висновки**

Встановлено механізм підвищення гідролітичної стійкості поліуретанових плівок, сформованих у присутності добавок до водних дисперсій поліуретанових іономерів передконденсатів термореактивних смол, а також стійкості пігментних забарвлень до прання, який ґрунтується на реакції утворення другого полімеру з молекул передконденсату і формуванні композиційної плівки з двох полімерів типу взаємопроникних полімерних сіток.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Порівняльне* оцінювання поліуретанових іономерів типів сульфонат і карбоксилат як зв'язувачів пігментних систем для друкування / Міщенко Г.В., Міщенко О.В., Венгер О.О., Качук Д.С. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2018. – № 5 (120). – С.116-124.
2. *Daemi H., Barikani M., Barmar M.* A simple approach for morphology tailoring of alginate particles by manipulation ionic nature of polyurethanes // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2014. – Vol.66. – P. 212-220.
3. *Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications / Jaudouin O., Robin J.-J., Lopez-Cuesta J.-M., Perrin D., Imbert C.* // *Polymer Int.* – 2012. – Vol.61. – No. 4. – P.495-510.
4. *Effect of crosslinking in textile pigment printing and enhancement of fastness properties / Waris M., Iqbal M., Aleem A., All F.* // *J. Chem. Soc. Pakistan.* – 2009. – Vol.31. – No. 1. – P. 145-150.
5. *Особенности* применения полиуретановых иономеров в качестве связующих пигментных печатных составов / Мищенко А.В., Мищенко Е.В., Ткач В.А., Качук Д.С. // *Вестник Витебского гос. технол. ун-та.* – 2018. – № 2 (35). – С.84-94.
6. *Kerekes H.* Poliuretano hidrolisallosga – nak vizsgalata modellvegyiilleteken // *Miiianvag es Gumi.* – 1987. – Vol.24. – No. 10. – P.307-313.
7. *Composites prepared from the waterborne polyurethane cationomers – modified graphene. Part I. Synthesis, structure, and physicochemical properties / Krol P., Krol B., Pielichowska K., Spirkova M.* // *Colloid Polym. Sci.* – 2015. – Vol.293. – No. 2. – P.421-431.
8. *Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay / Asefnejad A., Khorasani M.T., Behnamghader A., Farsadzadeh B., Bonakdar S.* // *Int. J. Nanomed.* – 2011. – No. 6. – P.2375-2384.

Надійшла до редакції 10.03.2019



**INCREASING THE HYDROLYTIC STABILITY OF THE FILMS OF POLYURETHANE IONOMERS USED FOR PIGMENT COLORINGS**

A.V. Mishchenko <sup>a</sup>, E.V. Mishchenko <sup>a</sup>, E.A. Venger <sup>a</sup>,  
D.S. Kachuk <sup>b,\*</sup>, T.A. Popovych <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Kherson National Technical University, Kherson, Ukraine

<sup>b</sup> Mykolayiv National Agrarian University, Mykolayiv, Ukraine

<sup>c</sup> Kherson State University, Kherson, Ukraine

\* e-mail: daria\_kachuk@ukr.net

The paper reports the results of the study on the hydrolytic stability of films obtained from aqueous dispersions of polyurethane ionomers of sulfonate and carboxylate types, in particular the effect of the process duration of films in aqueous solutions of soda and surface-active substances on the bursting tension during stretching was investigated. This indicator is important when using dispersions as binders in pigment compositions for the printing of textile materials, because the indicators of the stability of colorings to wet treatments, in particular to washing, depend on the properties of dispersions. It was found that the investigated polyurethane ionomers do not provide the stability indicators, which would be expected from a polyurethane nature of the binder. An assumption was made that this results from an insufficient stability of some polyurethanes to hydrolysis. For increasing the polymer stability to hydrolysis and the stability of colorings to wet treatments, we tested the possibility of increasing the density of a three-dimensional structure of polyurethane. To this end, pre-condensates of thermosetting resins, which are widely used in finishing works, were used. An increase in the stability of both films of polyurethane ionomers and the coloring formed was stated when using the binders of the specified type in the presence of pre-condensates of thermosetting resins. The mechanism of the action of the pre-condensates of thermosetting resins was determined in the formation of polyurethane films. It was established that a high efficiency of additives of pre-condensates of thermosetting resins towards the polyurethane binder is ensured by the resin formation and the formation of a composite-type film with increased strength characteristics on the surface of a fabric. The formation of a polymer system of the specified type provides high coloring stability and improves performance characteristics of a textile material.

**Keywords:** water soluble polyurethanes; water dispersion; binder; printing composition; textile material; film; composite; colorings stability.

**REFERENCES**

1. Mishchenko A.V., Mishchenko E.V., Venger E.A., Kachuk D.S. Porivnial'ne otsynuyannya poliuretanykh ionomeriv typiv sul'fonat i karboksylat yak zv'yazuvachiv pigmentnykh system dlya drukuvannya [Comparative evaluation of polyurethane ionomers of sulfonate and carboxylate types as binders of pigment printing systems]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 5, pp. 116-124. (in Ukrainian).
2. Daemi H., Barikani M., Barmar M.A simple approach for morphology tailoring of alginate particles by manipulation ionic nature of polyurethanes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, vol. 66, pp. 212-220.
3. Jaudouin O., Robin J.-J., Lopez-Cuesta J.-M., Perrin D., Imbert C. Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications. *Polymer International*, 2012, vol. 61, pp. 495-510.
4. Waris M., Iqbal M., Aleem A., All F. Effect of crosslinking in textile pigment printing and enhancement of fastness properties. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2009, vol. 31, pp. 145-150.
5. Mishchenko A., Mishchenko E., Tkach V., Kachuk D. Osobennosti primeneniya poliuretanykh ionomerov v kachestve svyazyushchikh pigmentnykh pechatnykh sostavov [Features of the use of polyurethane ionomers as binders in pigment compositions for printing]. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2018, no. 2 (35), pp. 84-94. (in Russian).
6. Kerekes H. Poliuretanok hidrolisallosga – nak vizsgalata modellvegyiiletken. *Muanyag es Gumi*, 1987, vol. 24, no. 10, pp. 307-313. (in Hungarian).
7. Krol P., Krol B., Pielichowska K., Spirkova M. Composites prepared from the waterborne polyurethane cationomers—modified graphene. Part I. Synthesis, structure, and physicochemical properties. *Colloid and Polymer Science*, 2015, vol. 293, pp. 421-431.
8. Asefnejad A., Khorasani M.T., Behnamghader A., Farsadzadeh B., Bonakdar S. Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay. *International Journal of Nanomedicine*, 2011, no. 6, pp. 2375-2384.