

## ВИКОРИСТАННЯ ПРОМОТОВАНИХ АКРИЛОВИХ ЗВ'ЯЗУЮЧИХ ПРИ ДРУКУВАННІ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ЦЕЛЮЛОЗНИХ ВОЛОКОН

*В роботі досліджено дисперсії і плівки на основі нових марок акрилових полімерів, що містять в макромолекулах групи промотори адгезії. Показано, що дані зв'язуючі шляхом посилення адгезійної та когезійної взаємодії забезпечують підвищення стійкості пігментних забарвлень до фізико-механічних дій. Розроблено малокомпонентний друкарський склад на основі промотованого полімеру, що самозшивається, який виключає використання предконденсатів термореактивних смол і тим самим забезпечує екологічну чистоту текстильної продукції.*

При пігментному способі друкування тканин проблема стійкості пігментного забарвлення до фізико-механічних дій як правило вирішується шляхом введенням до пігментного складу предконденсатів термореактивних смол (ПТРС), які разом з плівкоутворюючим полімером створюють сітчасту полімерну структуру плівки із закріпленим в ній пігментом.

Проте, зважаючи на недостатню силу когезії адгезиву, частинки пігменту неміцно закріплюються в просторовій структурі сітки, а вільний від полімеру зв'язуючого простір на межі з поверхнею тканини створює доступ для проникнення молекул води; все разом обумовлює низькі показники стійкості забарвлень при мокрому терті.

Посилити поверхневі контакти на межі плівка-субстрат та забезпечити високу когезійну взаємодію самої полімерної плівки можливо за рахунок введення у друкарський склад спеціальних добавок, так званих адгезійних промоторів. У широкому розумінні адгезійними промоторами є будь-які добавки, що містять функціональні групи (-ОН, -OR, -COOH, -Cl, -NH<sub>2</sub> та ін.), які здатні підвищувати інтенсивність фізичної взаємодії плівка-субстрат або формувати хімічні зв'язки [1].

У зв'язку з відзначеним, в даній роботі підвищення адгезійної взаємодії полімерної плівки з текстильним субстратом здійснювалося шляхом використання нових марок акрилових полімерів зв'язуючих, макромолекули яких містили групи-промотори адгезії – карбоксильні групи, для чого при синтезі сополімеру збільшено долю метакрилової кислоти (МАК). Спрогнозовано, що збільшення вмісту карбоксильних груп також буде створювати додаткові умови для реакцій „зшивання” полімеру зв'язуючого з молекулами предконденсатів термореактивних смол. Сітчаста полімерна структура, яка формується в даному процесі, сприятиме не тільки підвищенню адгезії плівки, але й її когезії.

Для здійснення вищевказаних процесів перш за все необхідно було визначити, який з полімерів зв'язуючих, що відрізнялися різним вмістом метакрилової кислоти і відповідно карбоксильних груп, буде більш ефективним для утворення міцної полімерної плівки.

Нами було досліджено вплив концентрації метакрилової кислоти в полімері зв'язуючому на властивості полімерних плівок, швидкість випаровування вологи при формуванні плівки, адгезійну міцність склеюк та якість друкування тканини пігментами. Дослідження проводилися на серії акрилових дисперсій з вмістом модифікуючого мономеру – метакрилової кислоти 2, 5 і 8% в порівнянні з типовим акриловим зв'язуючим Tanabond KB виробництва Голландія. Умови синтезу забезпечували близькі фізико-хімічні властивості латексів, а співвідношення сомономерів стиролу та бутилакрилату, які входили до складу досліджуваних полімерів вибирали з урахуванням отримання близьких механічних властивостей плівок.

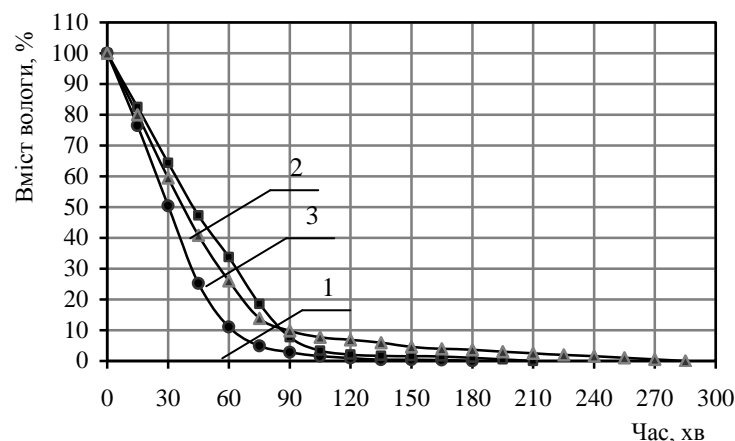
Аналіз даних табл. 1 свідчить про суттєву схожість у колоїдно-хімічних властивостях досліджуваних латексів та в окремих показниках фізико-хімічних характеристик плівок. Так всі полімерні плівки тонкі, досить міцні та еластичні, їх мінімальна температура плівкоутворення досить низька +5<sup>0</sup>С. Відмінність спостерігається в ступені набрякання плівок і в'язкості водних розчинів дисперсій, що пов'язано з різним вмістом карбоксильних груп у полімерах. Так, збільшення концентрації метакрилової кислоти з 2 до 8% призводить до підвищення в'язкості від 1234 до 1300 мПа·с і збільшення ступеня набрякання плівок в 1,3 рази при незначному зниженні еластичності плівки (~ 6 %) і зростанні розривної міцності з 6,0 до 7,5 мПа·с.

Таблиця 1

**Залежність властивостей полімерних дисперсій і плівок від вмісту карбоксильних груп в акриловому сополімері**

Вміст метакрилової кислоти в сополімері, %	Колоїдно-хімічні властивості полімерних дисперсій					Фізико-механічні властивості полімерних плівок				
	масова частка сухої речовини, %	розмір частинок, г <sub>сп</sub> , мкм	поверхневий натяг, σ, мН/м	в'язкість динамічна, η, мПа·с	стійкість до розведення водою 1:100	розривна міцність, σ <sub>р</sub> , мПа·с	відносне подовження, E, %	ступінь набрякання в мильно-содовому розчині, α, %	мінімальна температура плівкоутворення, °С	товщина плівки, мкм
2	49,78	0,06	37,2	1234	стійка	6,0	725	181,5	+5	0,17
5	49,80	0,07	36,9	1270	стійка	6,3	710	190,7	+5	0,21
8	49,90	0,07	37,4	1300	стійка	7,5	682	250,8	+5	0,26
> 8	проблеми синтезу через високу в'язкість дисперсій									

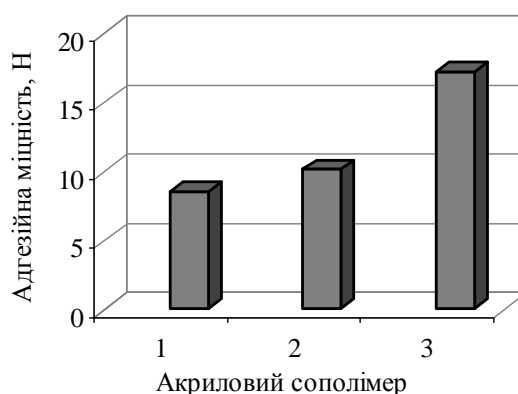
З кінетичних кривих випаровування вологи при формуванні плівок наведених на рис.1, видно, що для полімеру з найменшою концентрацією метакрилової кислоти (2%) приблизно через 3 години закінчується випаровування вологи і формується плівка, тоді як вміст води в плівках латексів № 2 і 3 (вміст МАК 5 і 8%) на цей час становить відповідно 1,0 і 3,6 %. Пізніше інших вода випаровується в акриловому полімері з підвищеним вмістом метакрилової кислоти (8%) і тому остання стадія плівкоутворення завершується майже через 5 годин.



**Рис.1. Кінетичні криві випаровування вологи при плівкоутворенні з дисперсій з різним вмістом метакрилової кислоти: 1 – 2% МАК; 2 – 5% МАК; 3 – 8% МАК**

Сповільнений процес плівкоутворення полімеру з великим вмістом гідрофільних карбоксильних груп (8%) забезпечує можливість більш легкого видалення друкарських складів при промивці друкарського устаткування, що підтверджується даними дослідження з оцінки ступеня забивання шаблонів.

Встановлено, що полімерна дисперсія з вмістом МАК 8% забезпечує найбільший показник адгезійної міцності склейок на бавовняному субстраті: склейки в 2 рази міцніші порівняно із зразками тканин склесених латексом, який мав 2% карбоксильних груп і в 1,7 рази – з вмістом карбоксильних груп 5%. В даному випадку при збільшенні в акриловому полімері груп промоторів адгезії, адгезійна взаємодія полімер-субстрат може реалізуватися не тільки завдяки електростатичним силам, але й за рахунок збільшення хімічних зв'язків між функціональними групами целюлози (-ОН групи) та групами-промоторами адгезії (-COOH групи) акрилового полімеру.



**Рис. 2. Адгезійна міцність склейок, сформованих з використанням полімерних дисперсій, які містять різну кількість карбоксильних груп:  
1 – МАК 2%; 2 – МАК 5%; 3 – МАК 8%**

За даними табл. 2 можна зробити висновок, що збільшення груп промоторів адгезії в акриловому сополімері (8%), який одержав назву Лакритекс™ 272, позитивно впливає на адгезійну міцність системи „полімерна плівка-текстильний субстрат” про що свідчить підвищення на 1 бал показників стійкості пігментного забарвлення до сухого тертя та прання за ГОСТ №9333.0-83÷9733.27-83. Однак при цьому за рахунок товщини плівки дещо знижується інтенсивність забарвлення, а достатньо високі значення ступеня набрякання плівок не дозволяють підвищити показники стійкості забарвлення до мокрого тертя.

Таблиця 2

**Залежність стійкості забарвлення від вмісту карбоксильних груп в дисперсії при друкуванні пігментом Pigmacol blue K2G на бавовняній тканині**

№ п/п	Вміст метакрилової кислоти, %	Стійкість забарвлення, бали			Інтенсивність забарвлення, K/S, од.	Жорсткість тканини, ЕІ, мкН·см <sup>2</sup>	Рівнота забарвлення, ΔK/S, %
		сухе тертя	мокре тертя	прання № 4 за ГОСТ №9333.0-83÷9733.27-83			
1	2	2-3/3	2/3	4/4	9,5	2835	5,0
2	5	2-3/3	2/3	4/5	9,3	2810	5,5
3	8 (Лакритекс™272)	3/4	2/3	5/5	9,2	2810	7,0
4	Танабонд KB	3/4	2/3	4-5/5	9,0	2820	5,0

Традиційний шлях вирішення цієї проблеми полягає у введенні до друкарських складів зшиваючого агента, який би ефективно взаємодіяв з вільними карбоксильними групами полімеру зв'язуючого з утворенням поперечних зв'язків, що в комплексі створить ущільнену структуру полімерної плівки. Але недоліком предконденсатів терморективних смол є те, що вони відносяться до формальдегідвмісних препаратів і тому текстильна продукція надрукована з їх використанням не належить до екологічно чистої.

Найбільш ефективним рішенням проблеми підвищення стійкості пігментного забарвлення до фізико-механічних дій та забезпечення екологічної чистоти текстильної продукції є використання терморекційноздатних промотованих акрилових полімерів.

Тому на наступному етапі роботи було синтезовано полімерні дисперсії з новим модифікуючим мономером у складі, який містив метилольні групи – групи-промотори, що здатні до міжмолекулярного самозшивання та реакцій з гідроксильними групами целюлози під дією високих температур (160<sup>0</sup>-170<sup>0</sup>С). Такий самозшиваючий сополімер (Текстайл) можна віднести до терморекційноздатних сполук, які не потребують введення зшиваючих агентів до друкарських фарб.

Як видно з даних табл. 3, за колоїдно-хімічними властивостями дисперсія Текстайл суттєво не відрізняється від дисперсії Лакритекс™ 272, але властивості плівок сформовані з самозшиваючої дисперсії Текстайл характеризуються кращими показниками: плівки в 1,7 рази міцніші до розриву та в 3,5 рази стійкіші до набрякання.

Таблиця 3

**Колоїдно-хімічні властивості полімерних дисперсій та фізико-механічні властивості плівок, сформованих з дисперсій Текстайл і Лакритекс™ 272**

№ п/п	Полімерна дисперсія	Колоїдно-хімічні властивості полімерних дисперсій					Фізико-механічні властивості полімерних плівок				
		масова частка сухої речовини, %	розмір частинок, Г <sub>ср</sub> , мкм	поверхневий натяг, σ, мН/м	в'язкість динамічна, η, мПа·с	стійкість до розведення водою 1:100	розривна міцність, σ <sub>р</sub> , мПа·с	відносне подовження, E, %	ступінь набрякання в мильно-содовому розчині, α, %	мінімальна температура плівкоутворення, °С	товщина плівки, мкм
1	Лакритекс™ 272	49,9	0,07	37,4	1,30	стійка	5	682	250,8	+5	0,26
2	Текстайл	50,1	0,10	38,0	0,52	стійка	12,6	503	72,3	+1	0,20

Акриловий сополімер Текстайл – термозшиваючий, було випробувано у друкарських складах при друкуванні пігментом блакитним фталоціаніновим ТП за варіантами рецептів, наведеними в табл. 4

Таблиця 4

**Склади для пігментного друкування з акриловим сополімером зв'язуючим Текстайл**

№ п/п	Найменування компонентів	Концентрація компонентів, г/кг, за варіантами				
		I	II	III	IV	V
1	Текстайл	80	90	100	120	140
2	Пігмент	5	10	15	20	40
3	Акриловий загусник	20	20	20	20	20
4	Вода	до 1 кг				

Встановлено, що пігментні склади на основі зв'язуючого Текстайл, які не містили предконденсатів терморективних смол, при друкуванні пігментами на целюлозних волокнах забезпечують гарну адгезійну та когезійну міцність полімерного матеріалу, що підтверджується

високими показниками стійкості забарвлення, зокрема до мокрих обробок на рівні 4-5/5 балів та забезпечують гарну інтенсивність забарвлення та м'який гриф надрукованої тканини (табл.5).

Таблиця 5

**Залежність стійкості забарвлення від кількісного складу компонентів при пігментному друкуванні бавовняної тканини пігментом блакитним фталоціаніновим ТП при використанні самозшиваючого зв'язуючого Текстайл**

№ п/п	Склади для друкування	Стійкість забарвлення, бали			Інтенсивність забарвлення, К/S, од.	Жорсткість тканини, EI, мкН·см <sup>2</sup>
		сухе тертя	мокре тертя	прання № 4 за ГОСТ №9333.083÷9733. 27-83		
1	Варіант I	5/5	4-5/5	5/5	6,0	2794
2	Варіант II	5/5	4-5/5	5/5	7,6	2830
3	Варіант III	5/5	4-5/5	5/5	8,7	2840
4	Варіант IV	5/5	4-5/5	5/5	9,4	2826
5	Варіант V	4/4	3-4/4	5/4	9,9	2956

Текстильні зразки надруковані пігментним складом на основі нової марки промотованого акрилового зв'язуючого Текстайл не містили формальдегіду, який визначався ацетилацетоновим методом [2].

Таким чином, використання промотованих акрилових сополімерів в якості зв'язуючих пігментних складів, сприяє утворенню адгезійного комплексу „полімерна плівка – текстильний матеріал” підвищеної міцності та посиленню когезійної взаємодії між компонентами полімерної плівки. Все це забезпечує одержання пігментного забарвлення високої стійкості, зокрема до мокрих обробок на рівні 4-5/5 балів, мінімізує склад друкарських фарб, дозволяє одержати екологічну чисту текстильну продукцію, що в цілому створює умови для випуску вітчизняного конкурентноспроможного текстилю.

#### Література

1. Verkholtantsev V.V. Adhesion promoters // European Coatings Journal. – 1999. – № 11. – P. 52-60.
2. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: Учеб. для вузов. – М.: РЗИТЛ, 2000. – Т.3. – 298 с.

## АНОТАЦІЇ

В роботі досліджено дисперсії і плівки на основі нових марок акрилових полімерів, що містять в макромолекулах групи промотори адгезії. Показано, що дані зв'язуючі шляхом посилення адгезійної та когезійної взаємодії забезпечують підвищення стійкості пігментних забарвлень до фізико-механічних дій. Розроблено малокомпонентний друкарський склад на основі промотованого полімеру, що самозшивається, який виключає використання предконденсатів термореактивних смол і тим самим забезпечує екологічну чистоту текстильної продукції.

В работе исследованы дисперсии и пленки на основе новых марок акриловых полимеров, содержащих в макромолекулах группы промоторы адгезии. Показано, что данные связывающие путем усиления адгезионной и когезионной взаимодействия обеспечивают повышение устойчивости пигментных окрасок к физико-механическим воздействиям. Разработан малокомпонентный печатный состав на основе промотированного полимера самозшивается, который исключает использование предконденсатив термореактивных смол и тем самым обеспечивает экологическую чистоту текстильной продукции.

In this work the dispersion and films based on new brands of acrylic polymers containing macromolecules of adhesion promoters. Shown that these binding by enhancing adhesive and cohesive interactions provide stability increase pigmented colors to the physical and mechanical action. Developed malokomponentnyy printing composition promoted based polymer samozshyvayetsya which excludes the use predkondensativ thermosetting resins, thereby ensuring environmental cleanliness textile products.

## КЛЮЧОВІ СЛОВА

Ключові слова: текстильна продукція, пігментний друк, дисперсія, промотори, акрилові кополімери.

Ключевые слова: текстильная промышленность, пигментная печать, дисперсия, промоторы, акриловые кополимеры.

Keywords: textile, pigment printing, dispersion promoters, acrylic copolymers

«Вісник Хмельницького національного університету», №6, 2008. – С 148-151.  
(стаття надійшла 08.11.2008)