

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК З ДИСПЕРСІЙ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ АКРИЛОВИХ КОПОЛІМЕРІВ ВІТЧИЗНЯНОГО ВИРОБНИЦТВА

В.М. Лисюк, Т.А.Попович, Г.В.Міщенко

В роботі досліджено колоїдно-хімічні властивості дисперсій акрилових кополімерів та фізико-механічні властивості плівок на їх основі. Показано, що дані характеристики для ряду вітчизняних полімерів мають перевагу над полівінілацетатною дисперсією, яка на даний час використовується текстильними підприємствами для апретування тканин. В якості апретуючих плівкоутворюючих препаратів для бавовняних тканин може бути використана група реакційноздатних акрилових кополімерів, які сьогодні виробляє в промисловому масштабі підприємство України.

Для надання тканинам м'якості, драпірувальності, для збільшення їхньої жорсткості або надання наповненого грифу їх піддають апретуванню. Плівка апрету, що наноситься на тканину, окрім поліпшення зовнішнього вигляду повинна підвищувати стійкість її до зовнішніх впливів, зокрема до стирання, дії світла та атмосферних умов. З цією метою для оброблення тканин використовують крохмаль і ряд термопластичних смол. Крохмаль як апрет не відповідає основним вимогам до обробних препаратів. Плівка цього апрету нестійка до прання і легко видаляється з тканини вже після першого прання, тобто це апрет одноразового використання. Враховуючи останнє і зважаючи на те, що крохмаль належить до харчових продуктів, на теперешній час для завершального оброблення тканин все більше застосовуються незмиваючі апрети на основі термопластичних полімерів: полівінілацетатна емульсія (ПВА), поліетиленова емульсія, поліакриламід, акрилонітрильний латекс СКН-40-ГП та ін. [1]. Але перераховані плівкоутворюючі матеріали мають певні недоліки. Так, наприклад, ПВА формує на текстильному субстраті жорстку нееластичну плівку, а бутадієнстирольний латекс СКС-30 - плівку з жовтуватим відтінком [2]. У теперешній час за кордоном освоєно ряд акрилових термопластичних смол, які мають повний спектр необхідних фізико-механічних властивостей. Але цілеспрямованого синтезу таких полімерів для текстильного виробництва в Україні на даний час не існує.

Рішення цієї проблеми може бути здійснено за рахунок використання нових вітчизняних акрилових дисперсій призначених безпосередньо для інших галузей народного господарства.

З метою встановлення можливості використання термореактивних акрилових сополімерів як апретуючих речовин для завершального оброблення текстильних матеріалів, в роботі було досліджено властивості дисперсій і плівок полімерів вітчизняного виробництва в порівнянні з полівінілацетатною емульсією (дисперсія №6 - ПВА-Д), яка використовується при апретуванні

тканин. Синтезовані акрилові полімерні дисперсії (№№ 1-5) відрізнялися мономерним складом та їх кількісним співвідношенням:

дисперсії №№ 1-4 – бутилакрилат-стирол-метакрилова кислота;

дисперсія №5- бутилакрилат-стирол-метакрилова кислота-метилоламінакрилат.

Якість апретуючої полімерної речовини зумовлюється цілою низкою вимог, основними серед яких є здатність утворювати безбарвні, прозорі, еластичні плівки, які нерозчинні у воді та мають гарну адгезійну здатність. Зазначені чинники залежать від комплексу важливих колоїдно-хімічних властивостей дисперсій (концентрації, розміру частинок, агрегативної стійкості, водневого показника, поверхневого натягу) і фізико-механічних властивостей отриманих з них полімерних плівок (відносного подовження, розривної міцності, товщини плівок, гігроскопічності, розчинності в мильно-содовому розчині та ін.) [3].

Досліджені колоїдно-хімічні властивості дисперсій наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Колоїдно-хімічні властивості дисперсій

№ зразка дисперсії	Назва дисперсії	Масова частка сухої речовини, W, %	Водневий показник (рН)	Розмір частинок, $r_{\text{ср}}$, мкм	Поверхневий натяг, σ , мН/м	Стійкість до розведення водою (1:100)
1	Дисперсія №1 (Лакрітекс 272)	50	8,3	0,05	47	стійка
2	Дисперсія №2	42	6,7	0,10	52	стійка
3	Дисперсія №3	49	7,5	0,07	38	стійка
4	Дисперсія №4	51	7,9	0,07	44	стійка
5	Дисперсія №5 (Лакрітекс 273)	41	7,9	0,10	51	стійка
6	Дисперсія №6 (ПВА – Д)	52	4,8	1,20	42	стійка

Данні табл. 1 свідчать, що розмір часток досліджуваних дисперсій, визначений оптичним методом світлорозсіювання, знаходиться в інтервалі від 0,05 мкм (дисперсія № 1) до 0,10 мкм (дисперсії № 5), тобто перебуває в межах розміру часток типових дисперсій для апретування (~ 0,10 мкм) [2], тому можна прогнозувати, що з них сформується тонкі полімерні плівки.

Крім того, отримані результати свідчать, що всі дисперсії мають слаболужну реакцію середовища та відносяться до агрегативно стійких високодисперсних колоїдних систем, що є з одним з найважливіших факторів можливості практичного використання дисперсій. В даній роботі агрегативна стійкість дисперсій характеризувалася показником збереження первинного розміру часток дисперсій та стійкістю полімерних дисперсій до розведення водою.

Малі розміри часток дисперсій обумовлюють їх високу питому поверхню та поверхневі явища в даних колоїдних системах. Величина вільної поверхневої

енергії впливає на структуру та властивості поверхневого шару дисперсій, відіграючи значну роль у процесах змочування та адгезії. В роботі критерієм оцінки поверхневих властивостей полімерних дисперсій слугувала величина поверхневого натягу, виміряна двома динамічними методами: методом відриву кільця (метод Дю-Нуї) та методом рахування крапель (сталагмометричний метод, метод Харкінса). Отримані дані (табл. 1) показують досить високі значення поверхневого натягу дисперсій, що може впливати на швидкість просочення тканин в апретуючих ваннах.

Зміну поверхневого натягу розчинів дисперсій з урахуванням робочих концентрацій в апретуючих складах (20-100 г/л) можна прослідкувати по ізотермах поверхневого натягу зображених на рис. 1.

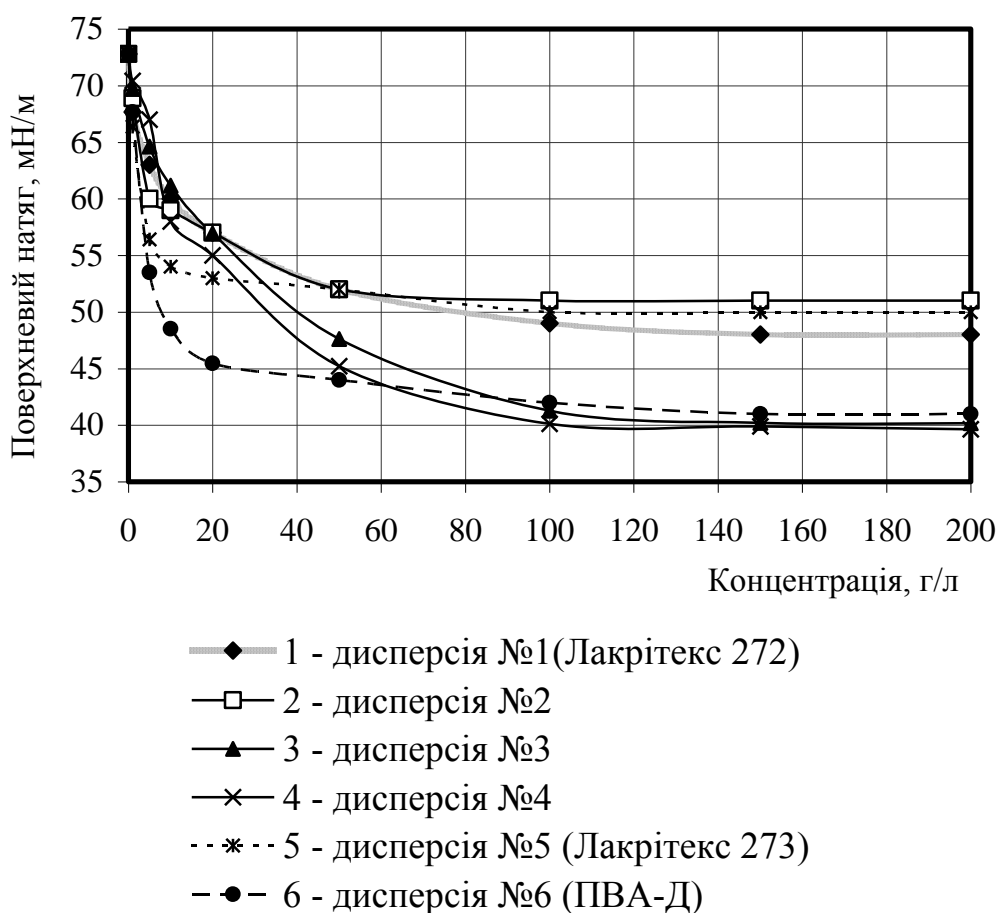


Рис.1 Вплив концентрацій дисперсій на поверхневий натяг розчинів

Як видно, підвищення концентрацій розчинів до 100 г/л різко зменшує поверхневий натяг, внаслідок заповнення вільної поверхні на межі розділу фаз рідина – повітря поверхнево-активними речовинами (ПАР), які містяться у розчинах дисперсій. Для кращого змочування полімерними дисперсіями текстильного матеріалу при робочих концентраціях 20-100 г/л може бути доцільним введення додаткової кількості ПАР і судячи з висоти ізотерм, для дисперсій №1, №2, №5 кількість ПАР повинна бути більше, ніж для інших полімерних дисперсій.

Обробка целюлозних тканин пов'язана із різними видами взаємодій між двома фазами – волокном та апретуючою речовиною. До міжфазних взаємодій, які забезпечують з'єднання певної міцності між двома тілами, відноситься адгезія. Роботу адгезії розрахувати непрямим методом через крайовий кут змочування. У даній роботі вимірювання крайового кута змочування краплі полімерної дисперсії на поверхні запарафінованої скляної пластини здійснювали за методом проектування Ребіндера П.А. [4], а роботу адгезії полімерних дисперсій розраховували за рівнянням Дюпре–Юнга, яке дозволяє зв'язати роботу адгезії з крайовим кутом змочування, якщо відомі поверхневі натяги дисперсій і крайовий кут змочування [5]:

Отримані результати наведено в табл.2.

Таблиця 2

Поверхневі властивості дисперсій

№ зразка дисперсії	Назва дисперсії	Поверхневий натяг, σ , мН/м	Крайовий кут змочування, Θ , рад	Робота адгезії, W_a , мН/м
1	Дисперсія №1 (Лакрітекс 272)	47	1,07	69
2	Дисперсія №2	52	1,20	70
3	Дисперсія №3	38	0,78	65
4	Дисперсія №4	44	1,14	62
5	Дисперсія №5 (Лакрітекс 273)	51	1,19	69
6	Дисперсія №6 (ПВА – Д)	42	1,31	52

Як свідчать данні табл. 2, показники поверхневого натягу вихідних вітчизняних полімерних дисперсій знаходяться в інтервалі від 38 до 52 мН/м і близькі за значеннями поверхневого натягу полівінілацетатної емульсії. Данні характеристики дисперсій можуть певним чином впливати на змочування твердої поверхні, наприклад, текстильного субстрату. Крім того, розрахунки за рівнянням Дюпре–Юнга для досліджуваних полімерних дисперсій дають значення роботи адгезії від 62 мН/м до 70 мН/м, що в 1,5 рази більше, ніж для ПВА. Аналіз даних таблиці 2 показує, що для збільшення змочування твердої поверхні (наприклад, текстильного матеріалу) досліджуваними полімерними дисперсіями, потрібно збільшити роботу адгезії або зменшити роботу когезії (поверхневий натяг) даних дисперсій, наприклад введенням у полімерні системи ПАР або зміною температури.

Таким чином, оцінка колоїдно-хімічні властивості досліджених вітчизняних акрилових дисперсій дає можливість використання їх в якості апретуючих полімерних речовин в процесах завершальної обробки текстильних матеріалів.

Однак технологічна схема апретування текстильних матеріалів передбачає сушіння тканини, в ході якого формується полімерна плівка з низкою корисних споживчих властивостей.

Для остаточного висновку про придатність досліджуваних дисперсій у якості плівкоутворюючих апретів, необхідно мати данні про властивості полімерних плівок даних дисперсій. Тому в роботі досліджено наступні властивості плівок акрилових сополімерів вітчизняного виробництва: поверхневі властивості плівок (метод Елтона [6]), оптична густина, відносне подовження, розривна міцність, товщина плівки, розчинність і набрякання полімерних плівок.

Дані табл. 3 свідчать про те, що тверднення реакційної системи та її перехід у твердий стан супроводжується підвищенням поверхневої енергії полімерів [7]. Так, якщо поверхневий натяг дисперсії № 1 становив 47 мН/м (табл. 1), то для плівки даного полімеру цей показник зростає до 64 мН/м, а робота адгезії з 69 мН/м до 128 мН/м відповідно.

Таблиця 3

**Поверхневі властивості полімерних плівок
сформованих з досліджуваних дисперсій**

№ зразка дисперсії	Тип полімеру	Поверхневий натяг, σ , мН/м	Крайовий кут змочування, Θ , рад.	Робота адгезії, W_a , мН/м
1	Акриловий сополімер (Лакрітекс 272)	64	0,69	128
2	Акриловий сополімер	58	0,91	117
3	Акриловий сополімер	71	0,31	142
4	Акриловий сополімер	55	1,05	110
5	Акриловий сополімер (Лакрітекс 273)	62	0,79	125
6	Полівінілацетат (ПВА – Д)	48	1,34	91

В процесі плівкоутворення досліджених водних дисперсій спостерігається підвищення поверхневого натягу в середньому в 1,5-1,9 та роботи адгезії – в 1,9-2,3 рази, тому плівка латекса з реакційноздатними функціональними групами зазвичай міцно втримується на волокні завдяки адсорбційним силам, а в деяких випадках і за рахунок хімічної взаємодії полімера з волокном забезпечуючи створення незмиваючих апретів.

У плівках, нанесених на тверду поверхню, усадка вільно розвиватися не може, тому в таких покриттях під час тверднення завжди виникають внутрішні напруги, величини яких залежать від багатьох факторів: товщини плівки, гнучкості полімерного ланцюга, режиму сушіння та ін., які в свою чергу впливають на якість апретованої тканини [8]. Тому нами було досліджено фізико-механічні властивості полімерних плівок, характеристики яких наведено в таблиці 4.

Фізико-механічні характеристики плівок

№ зразка дисперсій	Товщина плівки, мкм	Гігроскопічність, Г, %	Розривна міцність, σ_p , МПа	Відносне подовження, E, %
1	0,1	1,7	7,5	682
2	0,3	0,5	0,9	72
3	0,4	0,8	6,5	548
4	0,3	1,4	4,0	245
5	0,1	2,1	7,0	725
6	0,3	0,5	0,6	140

Аналіз даних табл. 4 показує, що найтонші плівки формують дисперсії акрилових сополімерів №1 та №5 (Лакрітекс 272 і Лакрітекс 273). Дані полімерні плівки володіють високою еластичністю, досить міцні, що в комплексі з товщиною плівки буде зумовлювати м'який та еластичний гриф аперетованої тканини.

Однією із вимог до плівкоутворюючих полімерів є безбарвність і прозорість плівок. З наведених на рис. 2 графіків видно, що всі вітчизняні акрилові сополімери повністю відповідають цьому показнику (крім напівпрозорої плівки з дисперсії № 3, $D = 0,52$). Плівка з вінілацетатної дисперсії напівпрозора та має високі значення оптичної густини: $D = 0,64$, $\lambda = 315$ нм.

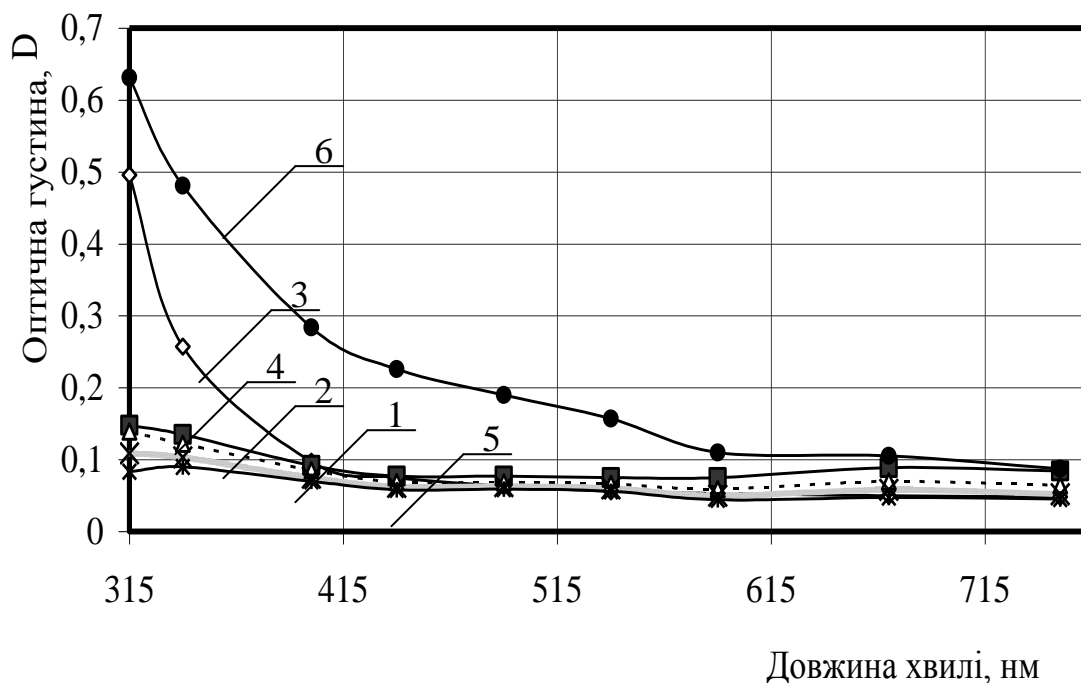


Рис. 2 Оптична густина полімерних плівок сформованих при 80 °С з:
 1 – дисперсії № 1 (Лакрітекс 272); 4 – дисперсії № 4;
 2 – дисперсії № 2; 5 – дисперсії № 5 (Лакрітекс 273);
 3 – дисперсії № 3; 6 – дисперсії № 6 (ПВА-Д)

З метою оцінки санітарно-гігієнічних показників було визначено гігроскопічність полімерних плівок. Результати отримані відповідно до ДСТ 8971-78 і представлені на кінетичних кривих гігроскопічності плівок (рис.3).

Видно, що найбільше значення гігроскопічності одержано для полімерної плівки № 4, але недоліком останньої є те, що вона суттєво набрякає в миючих розчинах (рис.4, б), зазначених у ДСТ 9733.4-83 і в процесі прання може видалятися як апрет з текстильного субстрату.

Для інших досліджуваних акрилових сополімерів та ПВА гігроскопічність плівок № 1, 2, 3, 5, 6 знаходиться в межах максимальних значень 1,2 – 2,4 % і характеризується незначним набряканням в мильно-содових розчинах, окрім плівки з ПВА, що яка в результаті гідролізу по ефірним зв'язкам майже повністю розчиняється (рис.4, а).

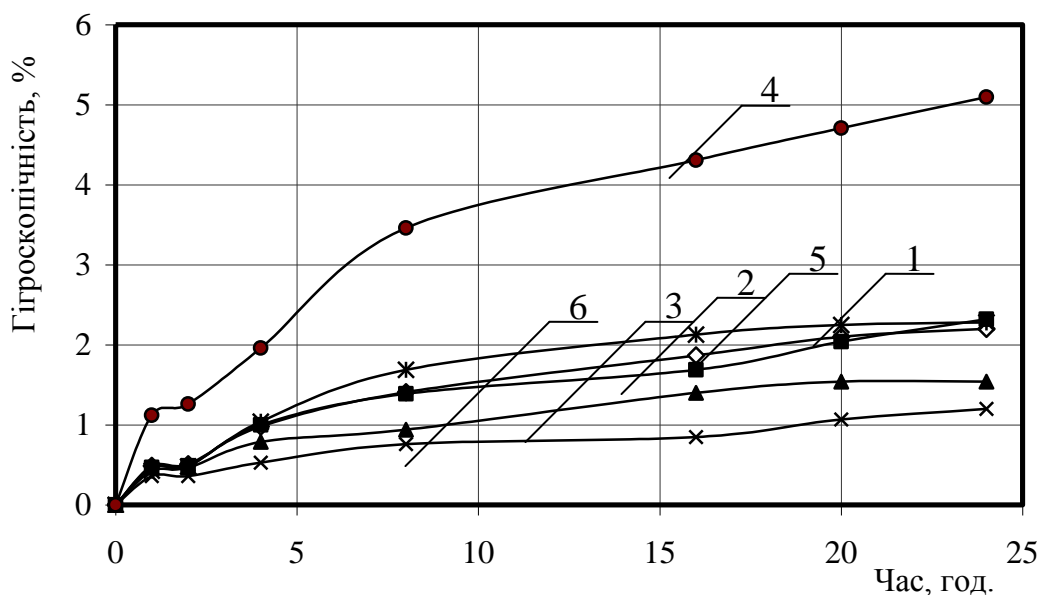
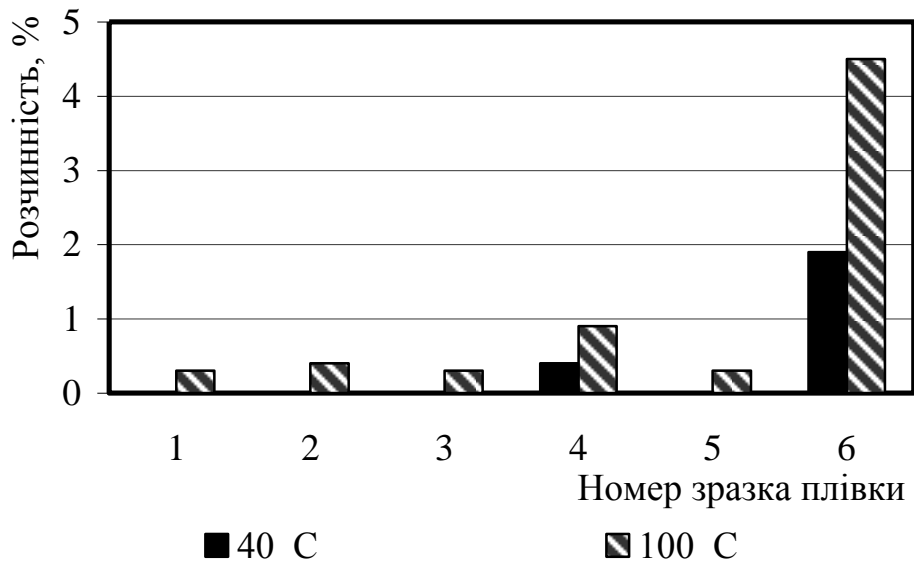
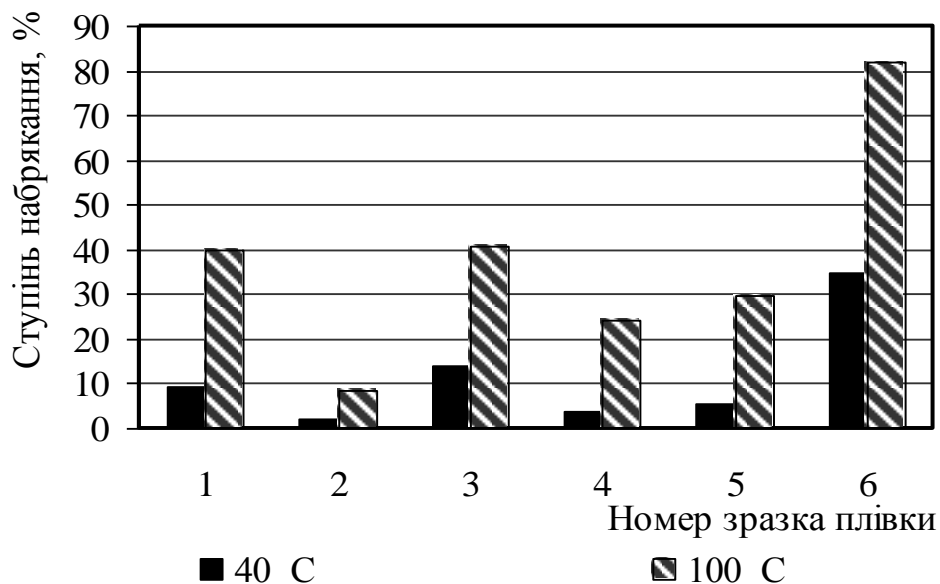


Рис. 3 Кінетичні криві гігроскопічності полімерних плівок сформованих з:
1 – дисперсії № 1 (Лакрітекс 272);
2 – дисперсії № 2;
3 – дисперсії № 3;
4 – дисперсії № 4;
5 – дисперсії № 5 (Лакрітекс 273);
6 – дисперсії № 6 (ПВА-Д)

Результати дослідження впливу мильно-содових обробок на ступінь розчинність та набрякання полімерних плівок представлено на рис. 4 а, б.



а)



б)

Рис. 4 Розчинність (а) та набрякання (б) полімерних плівок в мильно-содовому розчині

- 1 – дисперсії № 1 (Лакрітекс 272);
- 2 – дисперсії № 2;
- 3 – дисперсії № 3;
- 4 – дисперсії № 4;
- 5 – дисперсії № 5 (Лакрітекс 273);
- 6 – полівінілацетатної емульсії

Встановлено, що для акрилових полімерних плівок № 1, 3, 4, 5 отримані показники ступеня набрякання мають більші значення в порівнянні з плівкою № 2, що може бути пов'язано з наявністю в першій групі полімерів більшої кількості гідрофільних функціональних груп. Але дані плівки не розчиняються в мильно-содовому розчині при невисоких теплових обробках (40 °С), порівнянні з плівкою з ПВА, розчинність якої в середньому в 2 рази більша при

100 °С в порівнянні з плівками із акрилових сополімерів. Підвищити стійкість досліджуваних плівок із акрилових дисперсій можливо шляхом введення в складі додаткових компонентів, наприклад предконденсати термореактивних смол, які утворюють міцні ковалентні зв'язки з гідрофільними функціональними групами акрилових сополімерів.

Таким чином, отримані результати та їх аналіз виявили перевагу вітчизняних полімерних дисперсій № 1, № 5 (Лакрітекс 272, Лакрітекс 273), плівки з яких є прозорими, гігроскопічними, мають високу еластичність та незначну розчинність при мильно-содових обробках над полівінілацетатною дисперсією, яка на даний час використовується текстильними підприємствами для апретування тканин. Тому дані термореакційноздатні акрилові полімери можуть бути використанні в операціях апретування тканин і тим самим розширити обсяг текстильно-допоміжних речовин в процесах завершальної обробки текстильних матеріалів.

Література

1. Глубіш П.А. Хімічна технологія текстильних матеріалів (Завершальне оброблення): Навчальний посібник. – К.: Арістей, 2006. – 304 с.
2. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: Учеб. для вузов. – М.: РЗИТЛ, 2000. – Т.3. – 436 с.
3. Петерс Р.Х. Текстильная химия. (Физическая химия крашения). Ч.2., - М.: Легпромбытиздат, 1989. – 382 с.
4. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. – М.: Наука, 1978. – 308 с.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учеб. Для вузов – М.: Химия, 1988. – 464 с.
6. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров: Монография. – М.: Химия, 1991. – 260 с.
7. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров: Монография. – К.: Наукова думка, 1984. – 344 с.
8. Охрименко И.С., Верхованцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ.- Л.: Химия- 1975.-392с