

## 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 терпі.

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, -ОР, -СООН, -СІ, -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. Сітчасти 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 води при формуванні плівки, адгезійну міцність склейок 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°C. 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, $\text{г}_{\text{р.}}, \text{мкм}$	поверхневий натяг, $\sigma, \text{мН/м}$	в'язкість динамічна, $\mu, \text{мПа}\cdot\text{s}$	стійкість до розведення водою 1:100	роздрівна міцність, $\sigma_{\text{р}}, \text{мПа}\cdot\text{s}$	відносне подовження, $E, \%$	ступінь набрякання в мильно-солевому розчині, $a, \%$	мінімальна температура плівкоутворення, °C	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 MAK 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.

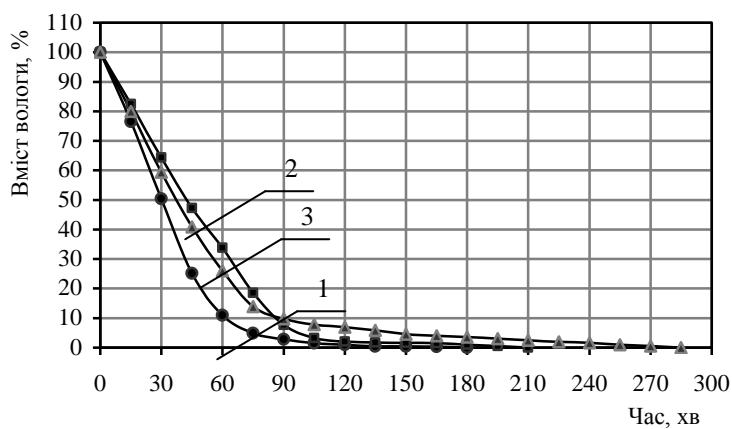


Рис.1. Кінетичні криві випаровування вологи при плівкоутворенні з дисперсії з різним вмістом метакрилової кислоти: 1 – 2% MAK; 2 – 5% MAK; 3 – 8% MAK

Спovільнений 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 склеєних 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.

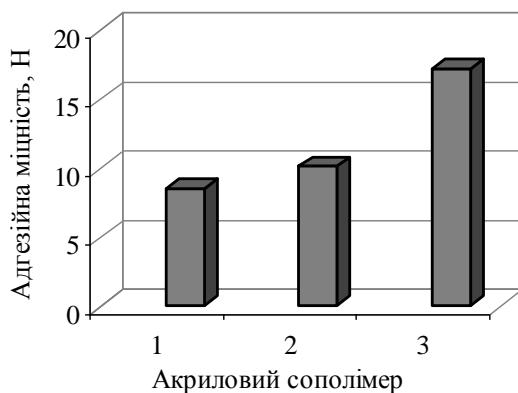


Рис. 2. Адгезійна міцність склейок, сформованих з використанням полімерних дисперсій, які містять різну кількість карбоксильних груп:  
1 – МАК 2%; 2 – МАК 5%; 3 – МАК 8%

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, EI, мкН·см <sup>2</sup>	Рівнота забарвлення, ΔK/S, %
		сухе тертя	мокре тертя	праця № 4 за ГОСТ №9333.0-83÷9733.27-83				
1	2	2-3/3	2/3	4/4	4-5/5	9,5	2835	5,0
2	5	2-3/3	2/3	4/5	5/5	9,3	2810	5,5
3	8 (Лакритекс™272)	3/4	2/3	27-83	27-83	9,2	2810	7,0
4	Tanabond KB	3/4	2/3	5/5	4-5/5	9,0	2820	5,0

Традиційний шлях вирішення цієї проблеми полягає у введенні до друкарських складів зшивачого 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 термореактивних смол є те, що вони відносяться до формальдегідмісніх 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 термореакційноздатних 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 ( $160^0$ - $170^0$ C). Такий самозиваючий сополімер (Текстайл) можна віднести до термореакційноздатних 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 Лакрітекс™ 272, але властивості плівок сформовані з самозиваючої 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 дисперсії Текстайл і Лакрітекс™ 272**

№ п/п	Полімерна дисперсія	Колоїдно-хімічні властивості полімерних дисперсій				Фізико-механічні властивості полімерних плівок					
		масова частка сухої речовини, %	розмір частинок, $\text{r}_{\text{ср.}}, \mu\text{мкм}$	поверхневий натяг, $\sigma, \text{МН/м}$	в'язкість динамічна, $\mu, \text{мPa}\cdot\text{s}$	стійкість до розведення водою 1:100	роздрівна міцність, $\sigma_{\text{р}}, \text{мPa}\cdot\text{s}$	відносне подовження, $E, \%$	ступінь набрякання в мильно-солевому позичині, $a, \%$		
1	Лакрітекс™ 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 – термозиваючий, 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 звязуючого Текстайл, які не містили предконденсатів термореактивних 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 самозшивачого зв'язуючого Текстайл**

№/п	Склади для друкування	Стійкість забарвлення, бали			Інтенсивність забарвлення, K/S, од.	Жорсткість тканини, EI, мН·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 конкурентоспроможного текстилю.

#### Література

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